

**В. Г. Харченко, С. Н. Чалая**

**ТИОПИРАНЫ,  
СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ  
И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

**Х 227 Харченко В. Г., Чалая С. Н.**  
**Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения.**  
Изд-во Саратов. ун-та, 1987, 160 с.

В монографии систематизирован обширный литературный материал, а также данные исследований авторов по важному разделу органической химии — химии гетероциклических соединений, в частности, тиопиранов, солей тиопирилия и других родственных соединений. В книге представлены данные, касающиеся способов получения тиопиранов и солей тиопирилия на основе 1,5-дикарбонильных соединений, специфические методы получения указанных соединений, их взаимные переходы и другие превращения. Представлены данные по вопросу структурных особенностей указанных соединений, их относительная стабильность, рассчитанная на основании квантово-химических методов исследования, а также пути их практического использования. Монографию отличает современный подход к рассмотрению вопросов и большая информативность.

Табл.—13, библиогр.—492 наим.

Рецензенты: доктор химических наук **В. Г. Бухаров**, кандидат химических наук **Е. В. Скворцова**

Т  $\frac{1903040000-10}{176(02)-87}$  106—87

© Издательство Саратовского университета, 1987.

*Валентина Григорьевна Харченко*  
*Светлана Николаевна Чалая*

**ТИОПИРАНЫ, СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ  
И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Редактор *Л. А. Пылаева*  
Технический редактор *Н. И. Добровольская*  
Корректоры *Г. А. Волкова, Е. Б. Осина*

ИБ № 2101

Сдано в набор 13.06.86. Подписано к печати 19.10.87. НГ 26307. Формат 60 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага типографская № 3. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 10. Уч.-изд. л. 10,7. Тираж 800 экз. Заказ 2185. Цена 1 р. 60 к.

Издательство Саратовского университета. 410600, Саратов, Университетская, 42.

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени полиграфический комбинат Росглавополиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Саратов, ул. Чернышевского, 59.

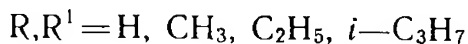
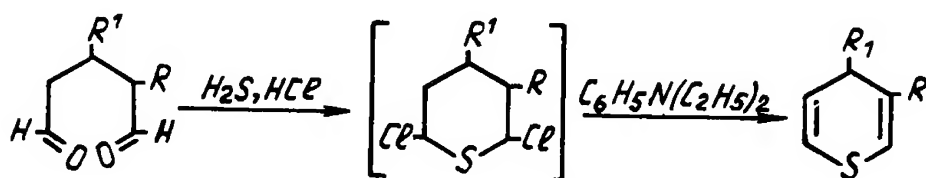
# 1. ПОЛУЧЕНИЕ ТИОПИРАНОВ

## 4Н- И 2Н-ТИОПИРАНЫ НА ОСНОВЕ ГЛУТАРОВОГО АЛЬДЕГИДА И ДРУГИХ КАРБОПИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Первые попытки синтеза 4Н-тиопиранов были осуществлены еще в конце 19 века [1, 2, 3]. Соли тиопирилия также долгое время оставались недоступными, хотя их изоэлектронные аналоги — соли пирилия были хорошо известны еще в начале 20-го века [4—9].

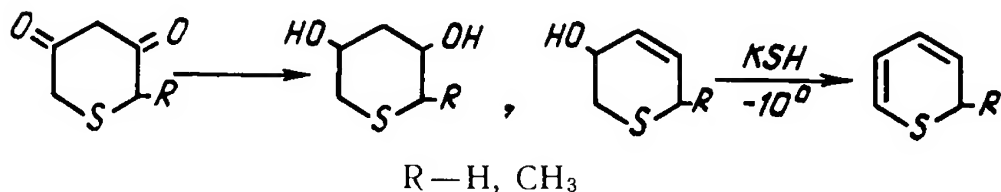
В настоящее время исследования в области химии тиопиранов и солей тиопирилия получили широкое развитие не только в связи с тем, что они представляют определенный научный интерес, вызванный значительной спецификой их свойств и в связи с большой перспективностью их применения [10—19].

Простейший 4Н-тиопиран впервые получен в 1962 году при действии на glutаровый альдегид сероводорода и хлористого водорода при пониженной температуре и последующем нагревании в вакууме с диэтиланилином [20—21]:

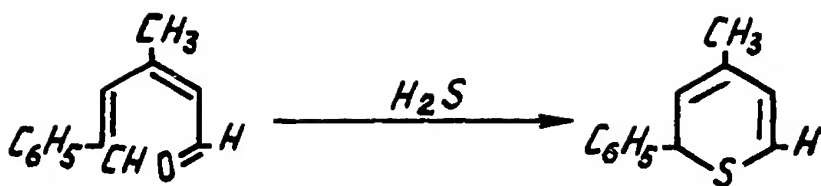


Эта реакция была распространена на синтез алкилзамещенных 4Н-тиопиранов и их изоэлектронных аналогов — 4Н-пиранов и 4Н-селенопиранов [21—27].

Незамещенные и алкилзамещенные 2Н-тиопираны были получены в результате восстановления тиациклогександионов алюмогидридом лития и последующей дегидротации возникающих диолов [24, 26, 27]:

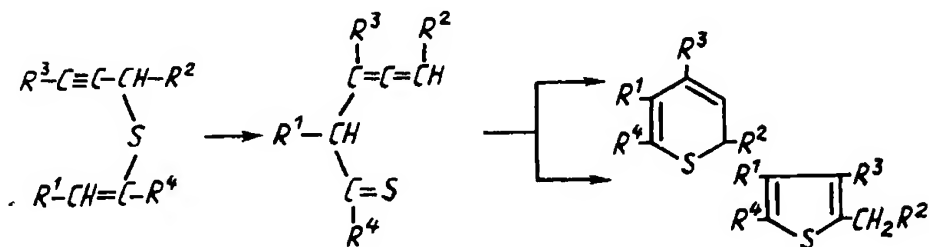


Для синтеза 4-метил-2-фенил-2Н-тиопирана используется реакция циклизации 5-фенилпентадиенала с сероводородом в пиридине [28, 29]:

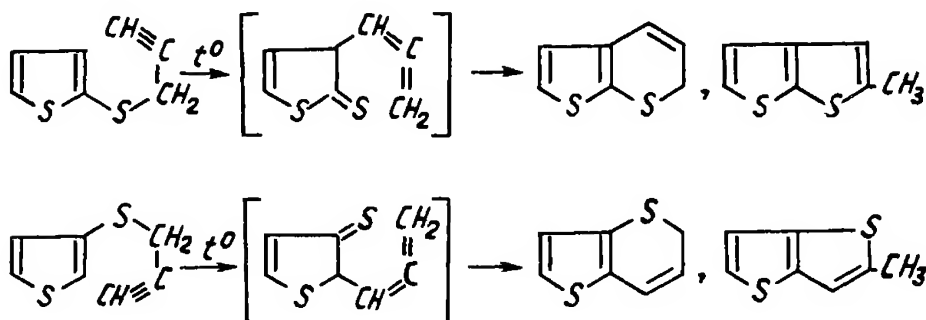


### ТЕРМИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛВИНИЛСУЛЬФИДОВ

Препаративный интерес представляет термическая циклизация пропаргилвинилсульфидов в присутствии аминов, в результате которой образуется смесь 2Н-тиопиранов и тиофенов [30—32]. Соотношение последних зависит от основности амина и характера растворителя. С увеличением основности амина в растворе гексаметапола  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$  возрастает выход 2Н-тиопиранов. В ДМСО с теми же аминами наблюдается преимущественное образование тиофенов. В среде гексаметапола реакция протекает и в отсутствии аминов с образованием только 2Н-тиопиранов.

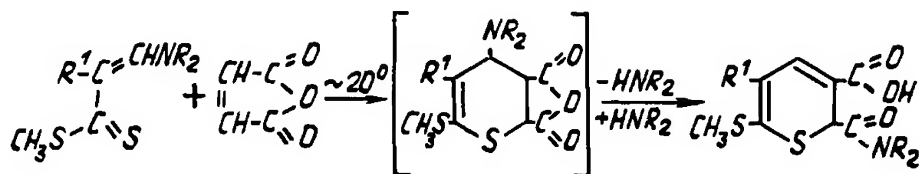


Простейший 2Н-тиопиран получен с выходом 80% при нагревании до  $115^\circ$  винилпропаргилсульфида в присутствии пиридина в атмосфере азота [30]. Во всех случаях образованию 2Н-тиопиранов предшествует Кляйзеновская перегруппировка исходных винилпропаргилсульфидов. Пропаргилтиофены [33—35] в полярных растворителях (ДМСО, гексаметапол, ДМФА) при  $145\text{—}170^\circ$  образуют тиенотиопираны либо их смеси с тиенотиофенами. Так, в ДМСО, в присутствии диизопропиламина при  $145^\circ$  возникает смесь тиенотиофена и тиенотиопирана в соотношении 80:20, соответственно, с тем же амином в диметилформамиде образуются только тиенотиопираны [33—35]:





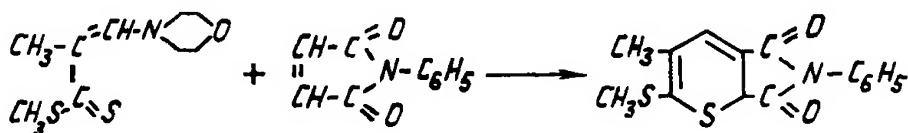
Для синтеза 2Н-тиопиранов и их аналогов, содержащих функциональные группы в гетероцикле, широко используются реакции типа Дильса-Альдера. Так, 3-аминодитиоакрилаты, вступая в диеновую конденсацию с малеиновым ангидридом в среде бензола при комнатной температуре, образуют аддукты — соответствующие 2Н-тиопираны с выходом до 90% [36]



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$ ,  $\text{NR}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ , — морфолил —

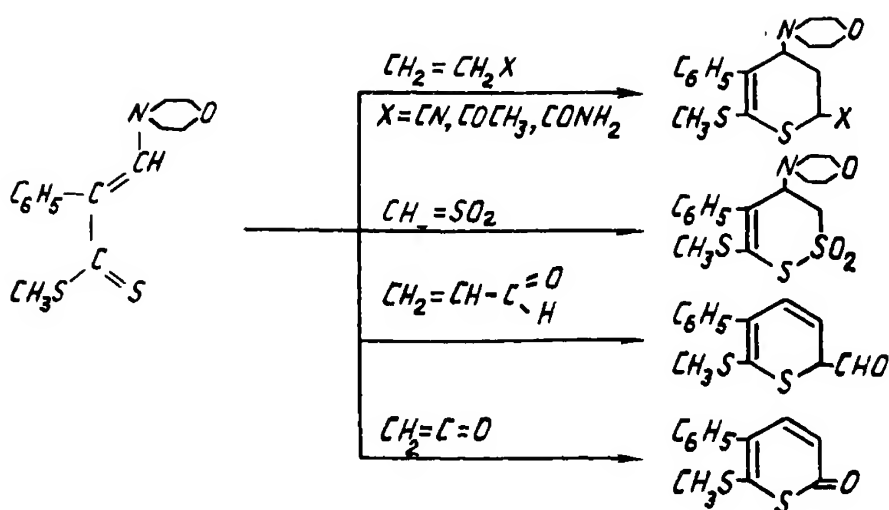
Образование 2Н-тиопиранов в приведенной реакции свидетельствует о том, что ожидаемый аддукт — замещенный 4Н-дигидротиопиран — способен в условиях реакции элиминировать вторичный амин, который взаимодействует в свою очередь с карбоксилем 2Н-тиопирана. Однако выделить или обнаружить с помощью ЯМР промежуточные аддукты авторам не удалось [36].

С тем же диеном N-фенил-малеинимид в отличие от малеинового ангидрида образует ожидаемый 2Н-тиопиран:

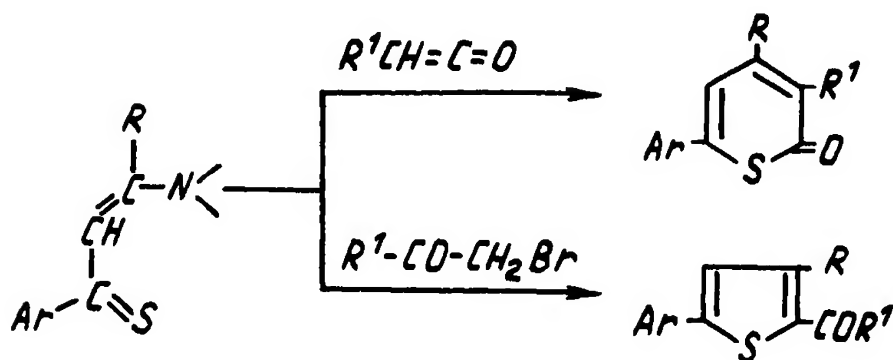


В результате систематических исследований 1,4-присоединения нециклических и циклических диенофилов к 3-NR<sub>2</sub>-дитиоакрилатам, 2-NR<sub>2</sub>-виниларилтиокетонам и другим подобным «диенам» было установлено, что в зависимости от структуры исходных реагентов указанные реакции 1,4-циклоприсоединения могут приводить к производным 2Н-тиопирана, 4Н-дигидротиопирана, 2Н-тиопирана-2, тиофена и другим серусодержащим соединениям [37—46].

Так, 3-морфолил-2-фенилдитиоакрилат с акрилонитрилом, метилвинилкетонам и сульфеном в значительно более жестких условиях (80°) в сравнении с приведенными в работе [36] образуют аминзамещенные 4Н-дигидротиопираны [40, 43], в то время как с акролеином имеет место элиминирование аминогруппы, что приводит к образованию соответствующего 2Н-тиопирана [40, 43]:

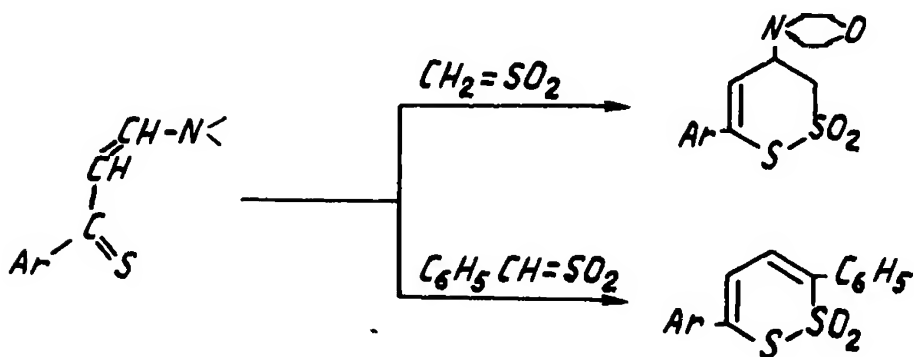


В качестве диенов в реакции Дильса-Альдера могут использоваться  $\beta$ -аминовиниларилтиокетоны [37—46]. При взаимодействии последних с кетенами, как и в случае 3-аминодитиоакрилатов, возникают 2Н-тиопираны [37, 38, 45], а с  $\alpha$ -бромкетонами — 2-ацилтиофены [38, 40, 45]:

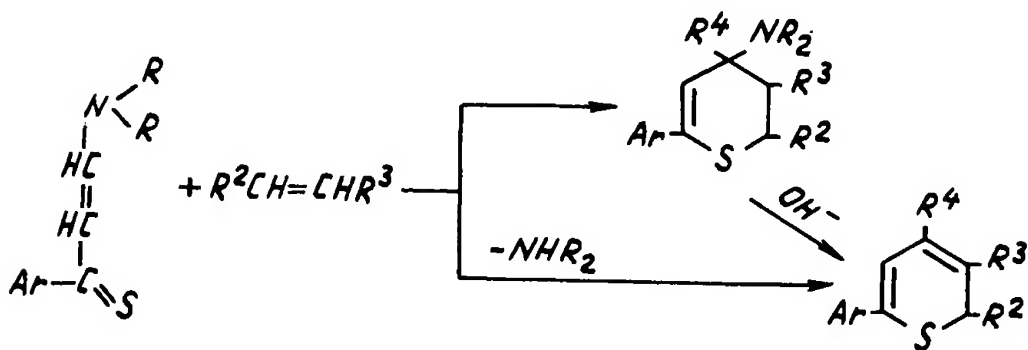


$\text{R}=\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}'=\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5; \text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{п} - \text{Br} - \text{C}_6\text{H}_4,$   
 $\text{п} - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5, \text{п} - \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4$

$\beta$ -Аминовиниларилтиокетон ( $\text{R}=\text{H}$ ) с сульфеном образует 5-амино-3-арил-5,6-дигидро-1,2-дитин-1,1-диоксид [38, 42]:

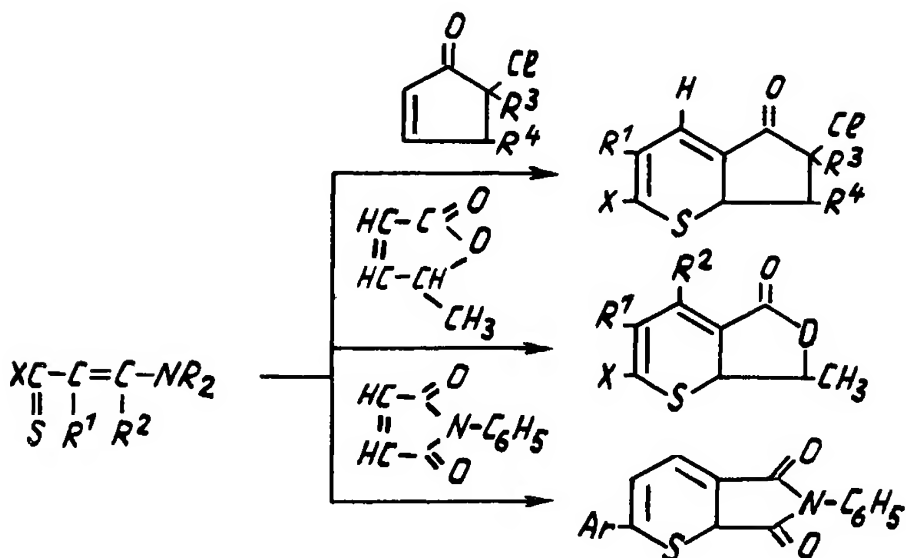


При взаимодействии  $\beta$ -аминовиниларилтиокетонов с классическими диенофилами (акролеином, нитрилом или эфиром акриловой кислоты и другими) возникают 2Н-тиопираны либо дигидро-4Н-тиопираны [39, 40, 45]:



$R^3 = CN, COCH_3, CHO, COOC_2H_5$ ;  $R^2 = H, CH_3, C_6H_5$ ;  $Ar = C_6H_5, p-CH_3O-C_6H_4, p-ClC_6H_4, p-BrC_6H_4$ ,  $NR_2 = N(C_2H_5)_2, N(CH_2)_5, N(CH_2)_4$

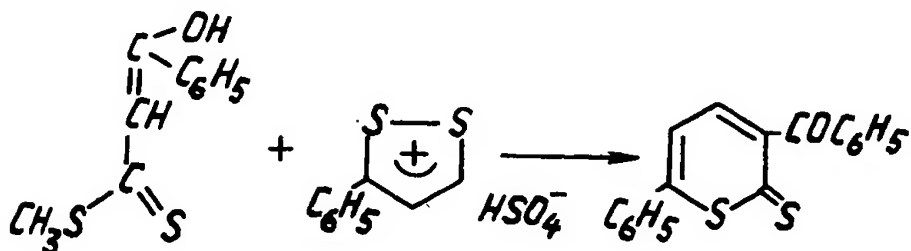
4Н-Дигидротиопираны, не способные элиминировать амин в условиях реакции, отщепляют его при действии водноспиртовых растворов гидроксида натрия, превращаясь в соответствующие 2Н-тиопираны [39]. Циклические диенофилы, такие как N-фенилмалеинимид [36, 40],  $\gamma$ -лактон [39], производные 5-хлорциклопентен-2-она-1 [42] с 3-аминодитиоакрилатами и 3-аминовиниларилтиокетонами образуют конденсированные 2Н-тиопираны:



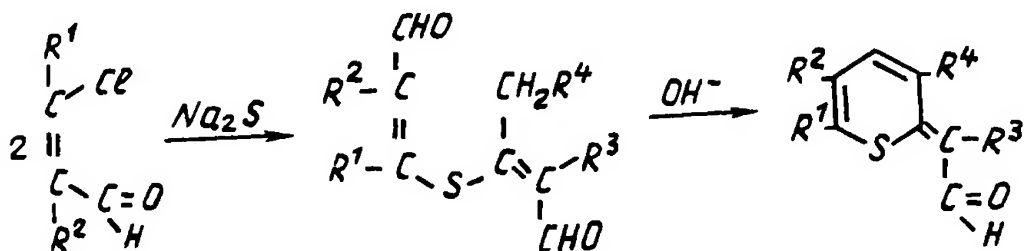
$R^1 = H, CH_3$ ;  $R^2 = H, C_6H_5$ ;  $R^3 = H, CH_3$ ;  $R^4 = H, CH_3$ ;  $X = CH_3S, C_6H_5, p-CH_3C_6H_4, p-BrC_6H_4, p-ClC_6H_4, p-CH_3OC_6H_4$ , 2-тиенил;  $NR_2$ -пиперидил, морфолил.

Во всех случаях реакция с 5-хлорциклопентен-2-оном-1, осуществляемая при 20—80°, сопровождается элиминированием амина [42].

При конденсации ацилдитиоацетата с солью 2-фенилдитиолия-1,2 образуется 2Н-тиопирантион [41]:



Функциональные производные 2Н-тиопиранов возникают также в результате внутримолекулярной кротоновой конденсации сульфидов, полученных на основе β-хлорзамещенных α,β-непредельных альдегидов при действии сульфида натрия [47]:

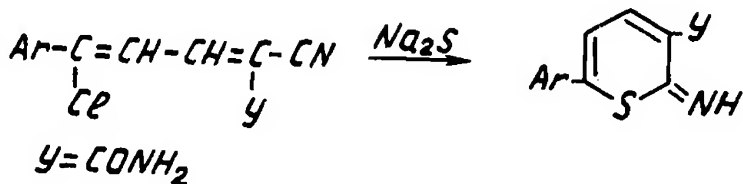


R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, п-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, п-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; R<sup>4</sup> = H

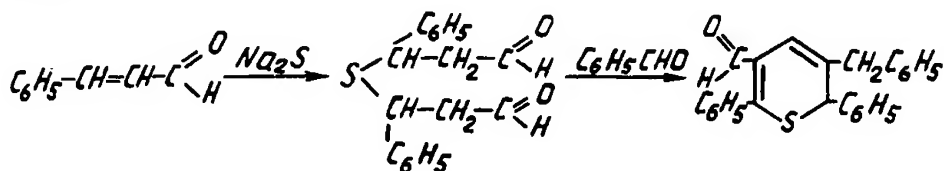
Аналогично можно получать труднодоступные конденсированные аналоги 2Н-тиопиранов с функциональной группой в алицикле [48]:



2Н-Тиопираны, содержащие функциональные группы в гетероцикле, получены путем циклизации замещенных β-хлорвинилакрilonитрилов [49]:

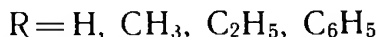
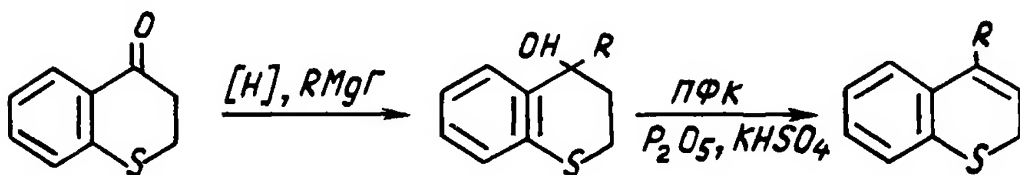


Последние являются исходными для получения изоэлектронных аналогов — 2-имино-2Н-тиопиранов, 2-имино-2Н-пиридонов. При кипячении бензальдегида с сульфидом натрия в спирте с невысоким выходом образуются 2Н-тиопираны, содержащие в качестве заместителей формильные группы [50, 51]. В этом случае, видимо, этанол окисляется до уксусного альдегида, который далее с бензальдегидом образует бензилиденуксусный альдегид. Последний при действии сульфида натрия превращается в 2Н-тиопиран:



### КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ ТИОПИРАНОВ — ТИОХРОМЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Конденсированные аналоги 2Н-тиопиранов — 2Н-тиохромены получают из тиюхроманонов при действии реактивами Гриньяра [52, 63, 64, 67—69] либо восстановлением амальгамой натрия карбонильной группы и последующей дегидратацией возникающих спиртов [52—60, 68]:

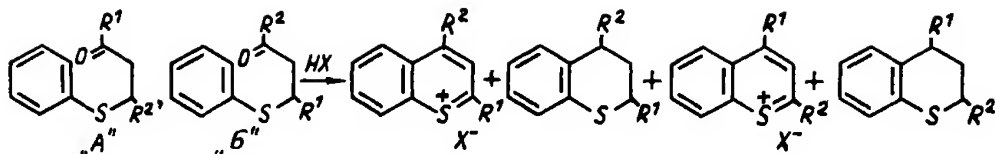


Аналогично можно осуществить синтез изотиюхроманов [57, 61, 62].

Гем-замещенные 2Н-тиохромены получают в результате внутримолекулярной циклизации 3-оксоалкиларилсульфидов при действии ПФК [52]:

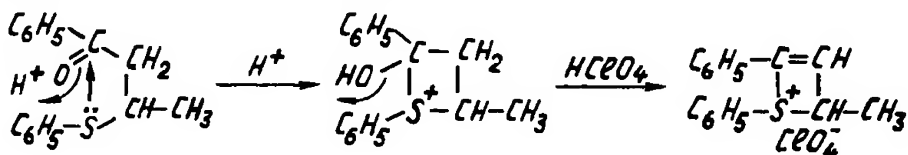


Монозамещенные и незамещенные в α-положении 3-оксоалкиларилсульфиды в аналогичных условиях, а также при действии  $\text{POCl}_3$  или  $\text{HClO}_4$  превращаются в смесь соответствующих солей тиюхромилия и тиюхроманов [52, 63, 65, 66, 68]:



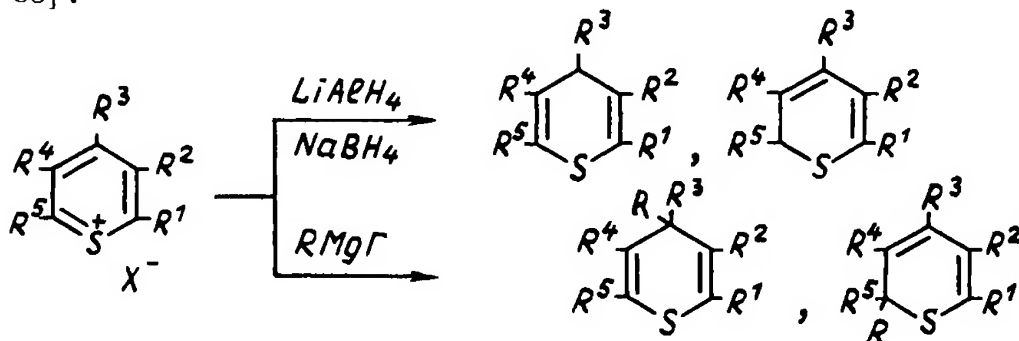
«А»:  $R^1 = \text{CH}_3$ ;  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; «Б»:  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R^2 = \text{CH}_3$

Каждый оксоалкиларилсульфид «А» и «Б» при действии названных реагентов образует четыре выше приведенных соединения, являющихся продуктами двух одновременно протекающих реакций: диспропорционирования и перегруппировки. Перегруппировка протекает через тиониевые соли, которые удалось выделить и идентифицировать [66]:



## 2Н- и 4Н-ТИОПИРАНЫ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Для получения 2Н- и 4Н-тиопиранов широко используются соли тиопирилия и их конденсированные аналоги. При восстановлении последних алюмогидридом лития, боргидридом натрия, а также при действии реактивами Гриньяра образуются 4Н- и 2Н-тиопираны в различных соотношениях в зависимости от строения катиона — числа, положения и характера замещающих групп. Последние определяют направление нуклеофильной атаки реагента на катион [25, 27, 71—75, 80—83]:

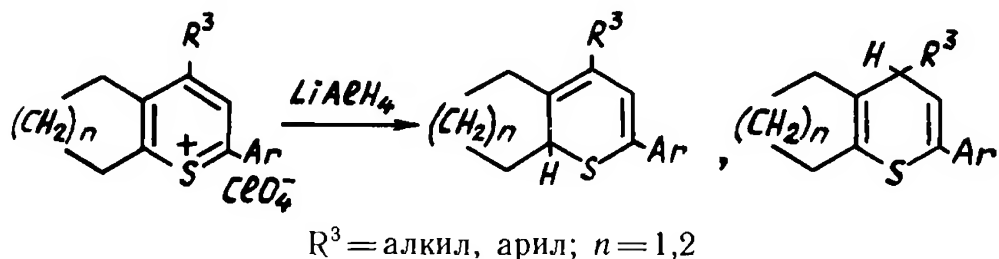


$R^1, R_5 = \text{Ar}, \text{H}$ ;  $R^2, R^3, R^4 = \text{H}$ , алкил, арил;  $R^4 + R^5 = (-\text{CH}_2-)_n$ ,  $n = 3, 4$ ;  $R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = (-\text{CH}_2-)_n$ ,  $n = 3, 4$ ;  $X = \text{Cl}, \text{I}, \text{ClO}_4$

Так, при восстановлении незамещенного иодида тиопирилия алюмогидридом лития получена смесь 4Н- и 2Н-тиопиранов в соотношении 9:1 [25]. В аналогичных условиях перхлорат 2,4,6-трифенилтиопирилия образует 2,4,6-трифенил-4Н-тиопиран с небольшой примесью 2Н-изомера [71].

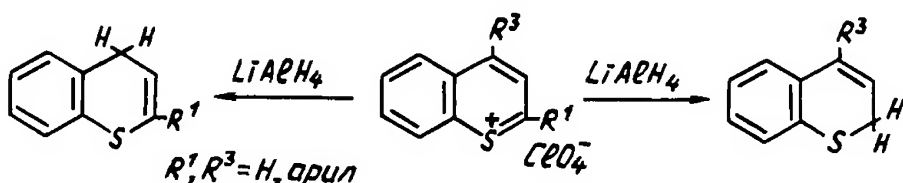
Незамещенные в положении С-4 перхлораты 5,6-три- и тетраметилтиопирилия при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  образуют

с высокими выходами только соответствующие 4Н-тиопираны [72]. Соли 2,4-диарил-5,6-полиметилентиопирилия в тех же условиях образуют преимущественно 5,6-полиметил-6Н-тиопираны с выходами до 60% [73]:



Замена арильной группы в положении С-4 на бензильную приводит к снижению выхода 6Н-тиопирана до 25%, основным продуктом реакции становится 4Н-тиопиран.

Монозамещенные в гетероцикле соли тиохромилия при действии алюмогидридом лития в зависимости от положения арильной группы образуют 2Н- либо 4Н-тиохромены с выходами, достигающими 90%. Водород присоединяется к незамещенному атому углерода [74]:



Соли 9-*R*-симм-октагидротиоксантилия в вышеприведенных условиях дают только 9-*R*-симм-октагидротиоксантены [76]:

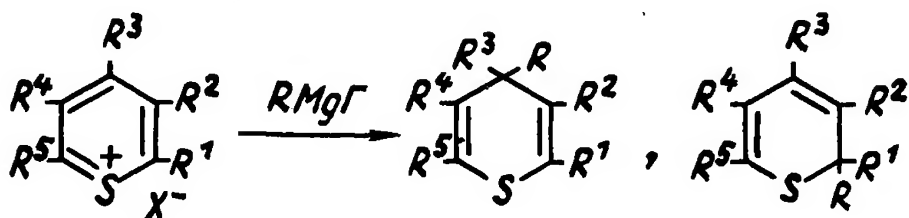


$R = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Ar}; X = \text{Cl, ClO}_4 \text{ и другие.}$

Аналогично восстанавливаются соли симм-октагидроксантилия [77—78] и тиоксантилия [79].

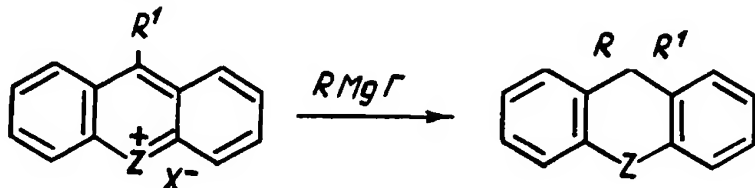
Расчеты распределения электронной плотности в катионах тиопирилия, тиохромилия и их изоэлектронных аналогов [80] свидетельствуют о том, что основным направлением присоединения нуклеофильных реагентов является положение С-2 гетерокатиона и несколько ниже вероятность их присоединения в положение С-4. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о преимущественном образовании 4Н-тиопиранов и их конденсированных аналогов в указанных реакциях [71, 80, 81, 82]. Видимо, значительное влияние оказывает также природа реагента и стерические факторы.

Так, при действии метил-, этил- или бутилмагнийбромидов на соли 2, 4, 6-трифенилтиопирилия образуются преимущественно 4Н-тиопираны. Иодид 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с метилмагниййодидом образует смесь 4Н- и 2Н-тиопиранов в соотношении 3:1 [71]. С бензилмагнийхлоридом возникает только 4Н-тиопиран [82]. В то же время перхлорат 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с тем же реагентом образует смесь 4-бензил-2, 4, 6-трифенил-4Н и 2-бензил-2, 4, 6-трифенил-2Н-тиопирана с выходом 56 и 17%, соответственно [80, 81]. Соли, не содержащие заместителей в положении С-4 катиона тиопирилия, 5, 6, 7, 8-тетрагидротиохромилия, 5, 6-триметилентиопирилия и в положении С-9 симм-октагидротиоксантилия, а также симм-октагидроксантилия с реактивами Гриньяра образуют только соответствующие 4Н-тиопираны, и их конденсированные и изоэлектронные аналоги [79, 83—88]:



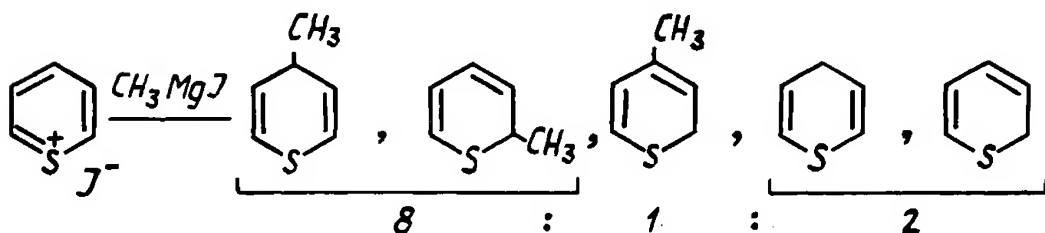
$R$  = алкил, арил;  $R^1, R^5 = H$ , арил;  $R^2, R^4 = H, CH_3$ ;  $R^3 = H$ , алкил, арил, бензил;  $R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = (CH_2)_n$ ,  $n = 3, 4$ ;  $X = ClO_4, J, Cl, Br, BF_4$

Замещенные и незамещенные в положении С-9 соли ксантилия и тиоксантилия образуют только 9R-ксантены и 9R-тиоксантены [79, 87, 88].



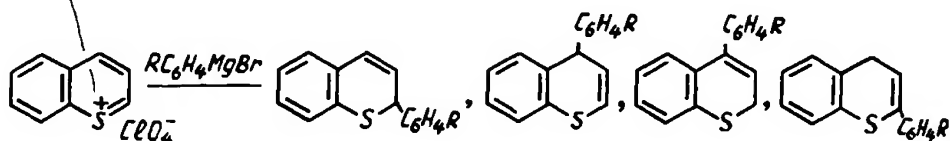
$R = CH_3, C_6H_5$ ;  $R^1 = H, C_6H_5$ ;  $Z = O, S$ ;  $X = Br, J$ .

Более сложный характер превращений в реакциях с метилмагниййодидом наблюдается для незамещенного иодида тиопирилия. В этом случае имеет место образование не только ожидаемых 2Н- и 4Н-тиопиранов, но и продуктов их изомеризации и восстановления исходного катиона [20, 25]:





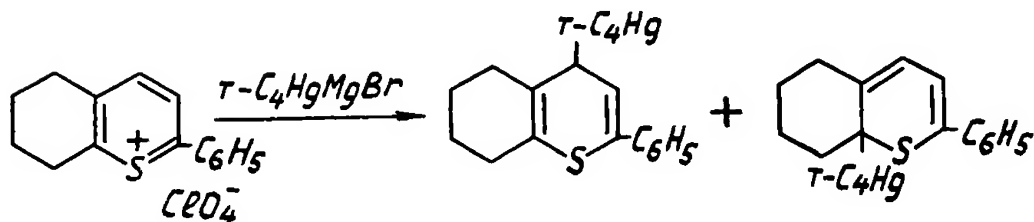
Подобное превращение имеет место и в случае перхлората тioxромилия с арилмагнийгалогенидами [74]:



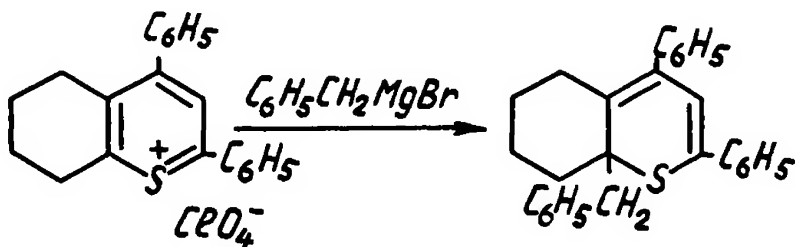
$R = 4\text{—Me}, 4\text{—OMe}, 3\text{—OMe}, 4\text{—SMe}, 3\text{—SMe}, 4\text{—Br}, 3\text{—Br}.$

Соотношение между продуктами присоединения нуклеофила в положения С-2 и С-4 катиона тioxромилия зависит от характера заместителя (R) в ариле реактива Гриньяра. Заместители 4-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 3-CH<sub>3</sub> и 3-CH<sub>3</sub>O благоприятствуют образованию продуктов присоединения в положение С-2, а 4-Br и 3-Br способствует атаке по С-4, тогда как 2-CH<sub>3</sub> и Н приводят к образованию смеси изомеров в соотношении 1:1 [74], что следует объяснить нуклеофильностью реагента и распределением электронной плотности субстрата.

Неожиданный результат получен при взаимодействии перхлората 2-фенил-5,6,7,8-тетрагидротиохромилия с *т*-BuMgBr. Объемный трет-бутильный радикал атакует преимущественно положение С-6 гетероцикла. В результате получена смесь 4Н- и 6Н-тетраметилентиопиранов в соотношении 1:4 [90]:



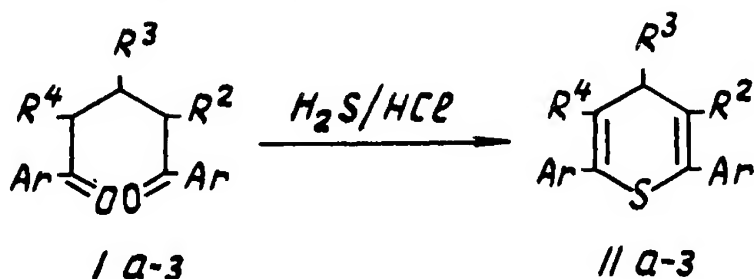
Перхлорат 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидротиохромилия с бензилмагний бромидом образует 2,4-дифенил-6-бензил-5,6-тетраметил-6Н-тиопиран с выходом 83% [90]:



#### 1,5-ДИКЕТОНЫ В СИНТЕЗЕ ТИОПИРАНОВ И ДРУГИХ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1,5-Дикетоны являются наиболее доступной основой для синтеза 4Н-тиопиранов и их конденсированных аналогов. Последние образуются при действии сероводорода или поли-

сульфидов фосфора на 1,5-дикетоны. Характер превращения 1,5-дикетонов с названными реагентами в значительной степени зависит от природы и числа заместителей в структуре 1,5-дикетонов и условий реакции. Наиболее гладко и/однозначно протекают реакции полизамещенных 1,5-пентадионов I с сероводородом в среде метанола либо уксусной кислоты в условиях кислотного катализа [84, 91, 93—95]:

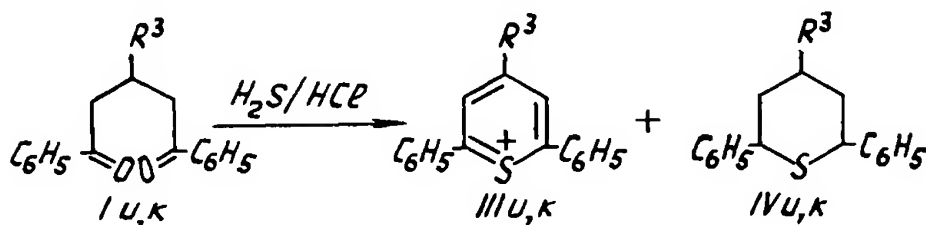


а)  $Ar=R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=H$ ; б)  $Ar=R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=CH_3$ ,  $R^4=H$ ; в)  $Ar=R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=CH_3$ ,  $R^3=H$ ; д)  $Ar$ -тиенил,  $R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=H$ ; е)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R^3=C_6H_4-OCH_3-n$ ,  $R^2=R^4=H$ ; ж)  $Ar=C_6H_4-OCH_3-n$ ,  $R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=H$ ; з)  $Ar=2-C_{10}H_7$ ,  $R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=H$ ; и)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R^2=R^3=R^4=H$ ; к)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R^3=CH_3$ ,  $R^2=R^4=H$ ; л)  $Ar=R^2=R^4=C_6H_5$ ,  $R^3=H$

Выходы 4Н-тиопиранов достигают 95%.

В среде уксусной кислоты в ряде случаев наблюдаются более глубокие превращения, сопровождающиеся образованием соответствующих солей тиопирилия и тиациклогексанов, поэтому получение тиопиранов осуществляют при температуре не выше  $20^\circ$  и определенной по времени выдержке реакционной смеси [94].

Более глубоким превращениям способствуют электронодонорные заместители в молекуле пентадиона-1,5. Так, в составе продуктов реакции дикетонов I е-ж с  $H_2S/HCl$  и в среде метанола наблюдается примесь соответствующих солей тиопирилия, которые с теми же реагентами в уксусной кислоте являются основными продуктами реакции [95]. 1,5-Дифенил-(Iи) и 1,5-дифенил-3-метил-пентадион (Ik) как в среде метанола, так и в уксусной кислоте в выше указанных условиях превращаются в соответствующие соли тиопирилия III и, к и тиациклогексаны IV и, к [95, 96]:

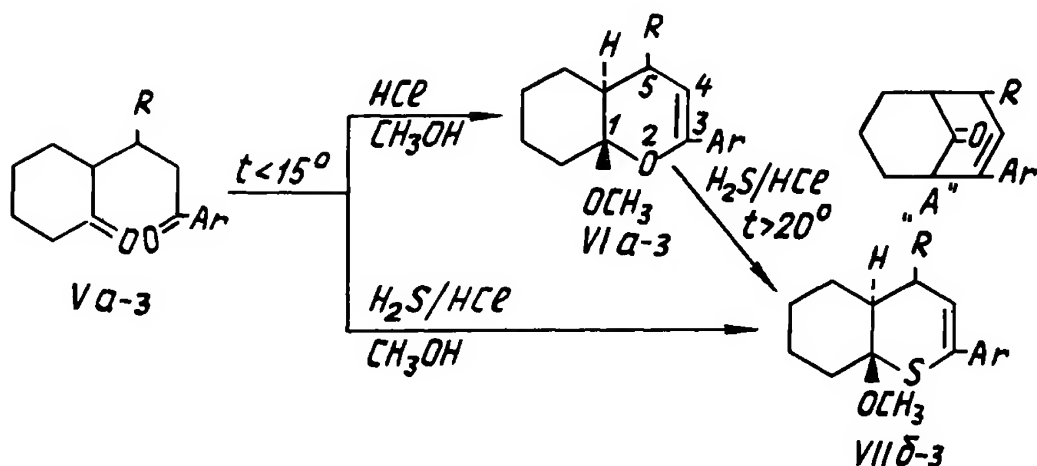


и)  $R^3=H$ , к)  $R^3=CH_3$

Дикетон I л ни в уксусной кислоте, ни в метаноле с сероводородом и хлористым водородом не взаимодействует.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что увеличение числа заместителей в структуре пентандионов I снижает их способность к более глубоким превращениям в реакциях с сероводородом. Электронодонорные заместители и полярность растворителя способствует солеобразованию, а замена алкильных групп на арильные в положениях С-2 и С-4 снижают реакционную способность 1,5-пентандионов, что свидетельствует о значительном влиянии стерических и электронных факторов на процесс их гетероциклизации [84, 91, 93—95].

Выше приведенные факторы оказывают особенно большое влияние на характер превращения «семициклических» 1,5-пентандионов. Так, оказалось, что 2,4-диарилзамещенные «семициклические» 1,5-пентандионы V а-г не взаимодействуют с сероводородом в присутствии HCl в метаноле при  $t < 15^\circ$  (гетерогенная среда). В этом случае наблюдается конкурирующий процесс гетероциклизации на кислород и взаимодействие с метанолом [97—100]. В результате возникают циклические ацетали — 1-метокси-3,5-диарил-2-оксабицикло-[4.4.0]дец-3-ены VI [97, 98]:



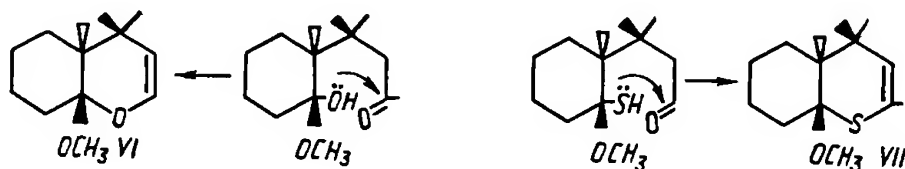
а)  $Ar=R=C_6H_5$ ; б)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=C_6H_4OCH_3-4$ ; в)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=C_6H_3(OCH_3)_2-2,3$ ; г)  $Ar=2-C_{10}H_7$ ,  $R=C_6H_3(OCH_3)_2-2,3$ ; д)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=H$ ; е)  $Ar=C_6H_4OCH_3-4$ ,  $R=C_6H_5$ ; ж)  $Ar=2-C_{10}H_7$ ,  $R=C_6H_5$ ; з)  $Ar=2-C_{10}H_7$ ,  $R=C_6H_4OCH_3-4$

Ацетали VIa-з были получены и при действии хлористого водорода на дикетоны Va-з в среде метанола, их выход увеличивался при добавлении небольших количеств серной кислоты [98]. Во всех случаях наряду с ацеталами образуются продукты внутримолекулярной кротоновой конденсации дикетонов «А», которые в случае дикетона V3 оказались основными —

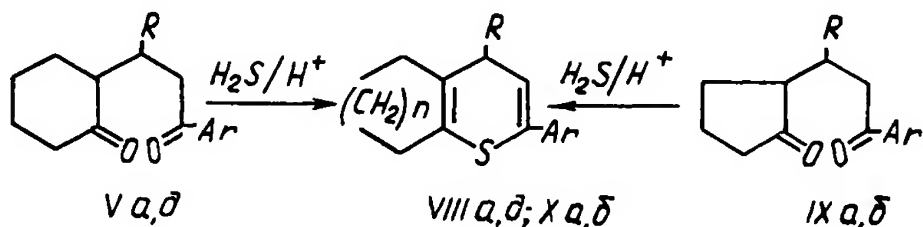
выход ацетала VIз достигал всего 13%. Следует отметить, что выход ацеталей VIб,в,г при пониженной температуре в присутствии сероводорода резко возрастает, в случае дикетона Vб, например, с 29 до 75% [88].

Для дикетона Vб-з в аналогичных условиях, но при температуре 20—25° наблюдается реакция с обоими нуклеофилами — с H<sub>2</sub>S и CH<sub>3</sub>OH, в результате образуются тиаоацетали — 1-метокси-3,5-диарил-2-тиабицикло [4.4.0]-дец-3-ены VIIб-з. Положение CH<sub>3</sub>O-группы устанавливалось на основании спектров ПМР [99] и данных рентгеноструктурного анализа [99, 193]. Учитывая способность ацеталей VI превращаться в более жестких условиях с H<sub>2</sub>S и HCl в соответствующие тиаоацетали, можно заключить, что первоначальными продуктами реакции 1,5-дикетонов с H<sub>2</sub>S и HCl являются ацетали VI, которые в результате рециклизации с H<sub>2</sub>S/H<sup>+</sup> превращаются в тиаоаналоги VII [100].

Процесс образования циклических ацеталей VIа-з и тиаоацеталей VIIа-з включает взаимодействие химически более активной карбонильной группы алицикла дикетонов Va-з с метанолом или метанолом и сероводородом и образование в качестве промежуточных соединений нециклических полуацеталей, которые в результате циклодегидратации превращаются в конечные продукты:

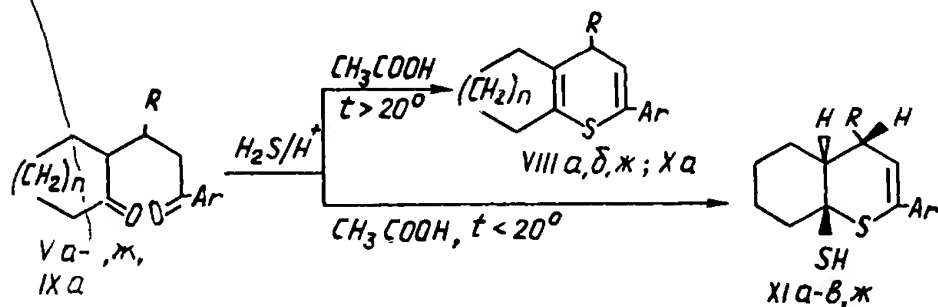


В этаноле образование соответствующих ацеталей и тиаоацеталей не наблюдается. Так, дикетоны Va,д, IXа,б с теми же реагентами в этаноле превращаются в 5,6-полиметилен-4Н-тиопираны [101—103]:



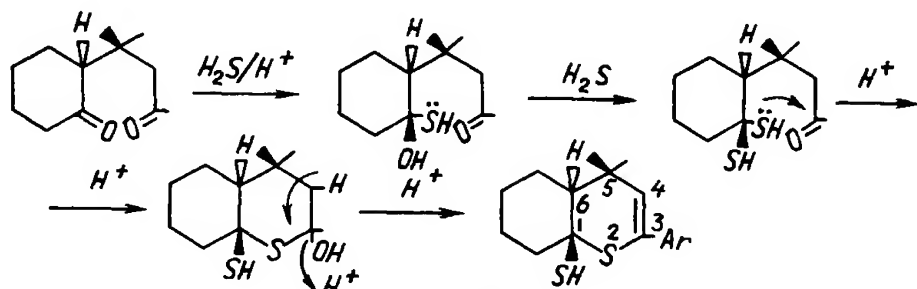
V, VIII: а) Ar=R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; д) Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=H; n=2; IX, X: а) Ar=R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б) Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=H; n=1.

В уксусной кислоте в зависимости от температурных условий дикетоны V а-в,ж, IXа с сероводородом и протонными кислотами дают 2,4-диарил-5,6-полиметилен-4Н-тиопираны VIII, X либо 1-меркапто-3,5-диарил-2-тиабицикло [4.4.0] дец-3-ены XI [101—103]:



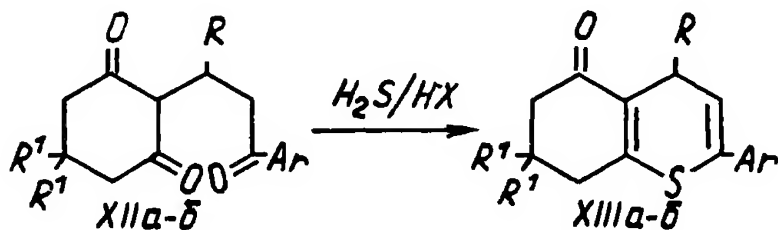
а)  $R = Ar = C_6H_5$ ; б)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R = C_6H_4OCH_3-4$ ;  
 в)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R = C_6H_3(OCH_3)_2-3,4$ ; ж)  $Ar = 2-C_{10}H_7$ ,  $R = C_6H_5$ .

Оказалось, что образование 1-меркапто-2-тиабисциклодец-3-енов XI на основе «семициклических» 1,5-дикетонов V и сероводорода имеет место при использовании различных протонных кислот — хлорной, трифторуксусной, хлористого водорода и других, но необходимым условием является пониженная температура ( $< 20^\circ$ ). В этих условиях, видимо, создается достаточно большой избыток сероводорода. Наиболее вероятный механизм реакции можно представить в виде следующей схемы [90, 102, 133]:



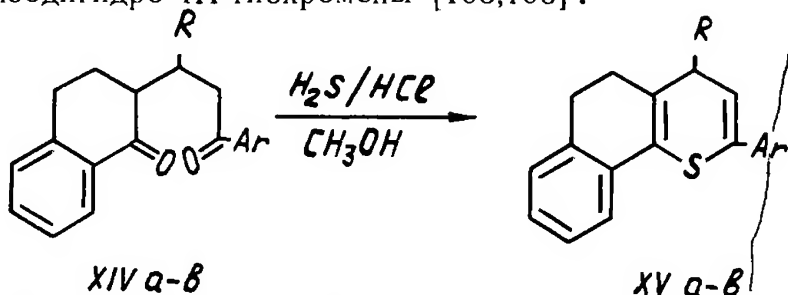
На основании спектров ПМР, тотального и обратного ЯМД  $P^1H$  установлено транс-сочленение циклов, экваториальное положение арила с С-5 и транс-положение друг относительно друга атомов водорода у С-5 и С-6 [103].

Оксо-1,5-дикетоны XII независимо от условий реакции образуют с  $H_2S/HX$  только 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромены XIII [104,139]:



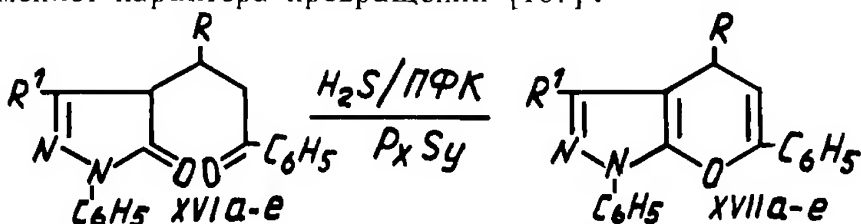
а)  $Ar = R = C_6H_5$ ,  $R^1 = H$ ; б)  $Ar = R = C_6H_5$ ,  $R^1 = CH_3$

1,3-Дифенил-3(2-тетралонил) пропаноны XIV с  $H_2S$  и хлористым водородом в метаноле дают ожидаемые 2,4-диарил-7,8-бензодигидро-4Н-тиохромены [105,106]:



- а)  $Ar = R = C_6H_5$ ; б)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R = C_6H_4OCH_3-4$ ;  
в)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R = C_6H_3(OCH_3)_2-2,3$ .

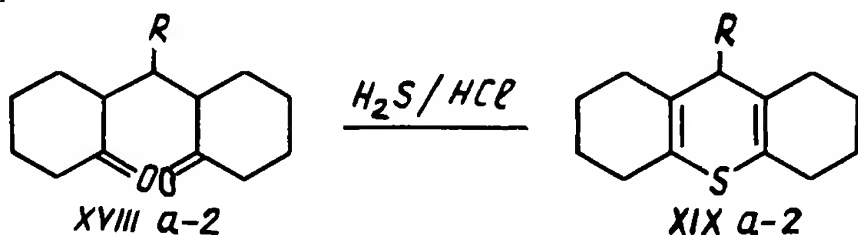
Замещенные 3(4-пиразолонил-)пропаноны не вступают в реакцию с сероводородом и только в жестких условиях под влиянием ПФК подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации. Присутствие  $H_2S$  в составе реакционной смеси не меняет характера превращений [107]:



- а)  $R = C_6H_5$ ,  $R^1 = CH_3$ ; б)  $R = C_6H_4NO_2-3$ ,  $R^1 = CH_3$ ;  
в)  $R = R^1 = C_6H_5$ ; г)  $R = C_6H_5NO_2-3$ ,  $R^1 = C_6H_5$ ; д)  $R = C_6H_4-OCH_3-4$ ,  $R^1 = CH_3$ ; е)  $R = C_6H_4OCH_3-4$ ,  $R^1 = C_6H_5$ .

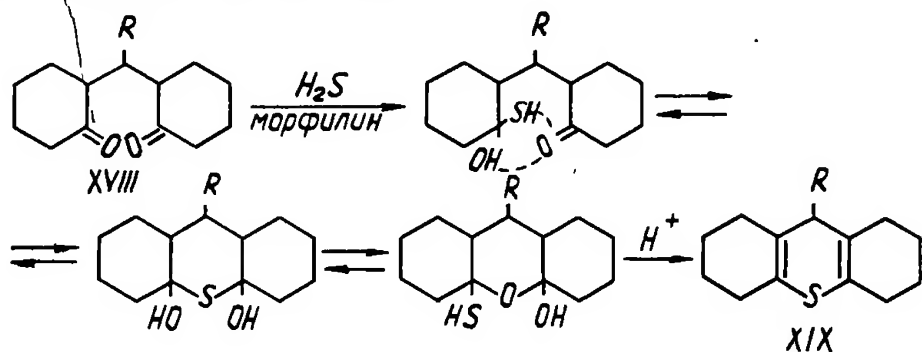
Аналогичное превращение дикетонов XVI наблюдается и с полисульфидами фосфора при  $100^\circ$  [107].

Из всех рассмотренных 1,5-дикетонов наибольшей склонностью к солеобразованию с  $H_2S$  и кислотами отличаются алкилиден-бис-2,2'-цикланоны. Так, ди-1,1-(2-оксоциклогексил)алканы XVIII образуют 9R-симм-октагидротиоксантены XIX даже в среде метанола под влиянием хлористого водорода. При использовании в качестве растворителя уксусной кислоты ограничить процесс образования симм-октагидротиоксантенов XIX удастся только при действии каталитических количеств соляной кислоты или хлористого водорода [108—112]:



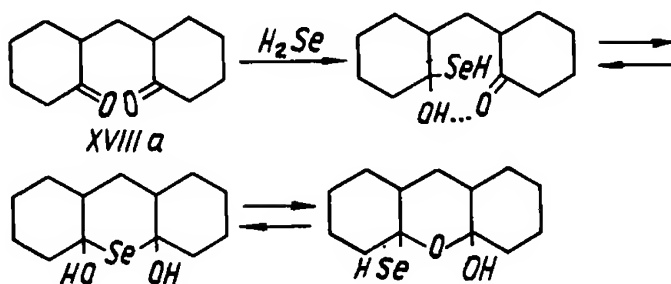
а)  $R=H$ ; б)  $R=CH_3$ ; в)  $R=C_2H_5$ ; г)  $R=C_3H_7$ -н

В условиях слабоосновного катализа (под влиянием морфолина) дикетоны XVIII присоединяют одну молекулу сероводорода, образуя гем-ол-тиолы [113]:



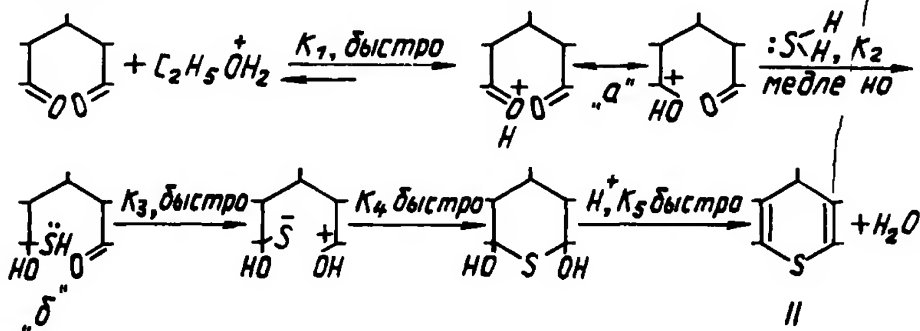
Последние при добавлении каталитических количеств кислоты легко превращаются в симм-октагидротиоксантены XIX, а с ацетатом свинца дают соответствующие исходные дикетоны XVIII [113].

Аналогичный изоэлектронный аналог возникает при действии на ди(2-оксоциклогексил)метан селеноводородом в среде полярных растворителей ( $CH_3COOH$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3NO_2$ ) без катализатора [114], что следует объяснить более высокими кислотными свойствами селеноводорода в сравнении с сероводородом, однако недостаточных для протекания дегидратации и образования симм-октагидроселеноксантенов



С целью выбора оптимальных условий и решения вопроса о механизме образования тиопиранов проведены кинетические исследования взаимодействия 1,5-дикетонов XVIII а и ди(2-оксоциклопентил)метана XX с сероводородом в условиях псевдопервого порядка (избыток  $H_2S$ ,  $C_0$   $6,25 \cdot 10^{-2}$  м) спектрофотометрически (дикетон XVIII а) и с помощью ГЖХ (дикетон XX) с использованием метода внутренней стандартизации [115, 116]. Скорость реакции описывается уравнениями первого порядка, первому по каждому из реагирующих веществ (сероводороду, 1,5-дикетону и ионам водорода). Установлено, что при  $\Delta pH=4,0$  реакция практически не идет, а при  $\Delta pH=5,43$  идет с очень большой скоростью. На основании полученных данных предположено, что прото-

нирование и присоединение сероводорода происходит по одной карбонильной группе. Для изученных реакций принципиально возможна следующая схема превращений:



Скорость реакции определяется лимитирующей стадией взаимодействия протонированного дикетона «а» и нуклеофильного реагента с образованием гем-ол-тиола «б», дальнейшее превращение которого до тиопирана протекает быстро. Энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, равна 5,14 ккал/моль, энтальпия активации  $\Delta H \neq 4.6$  ккал/моль,  $K_{\text{набл.}}$  для данной реакции равна  $K_2$  и скорость реакции может быть выражена уравнением [115]

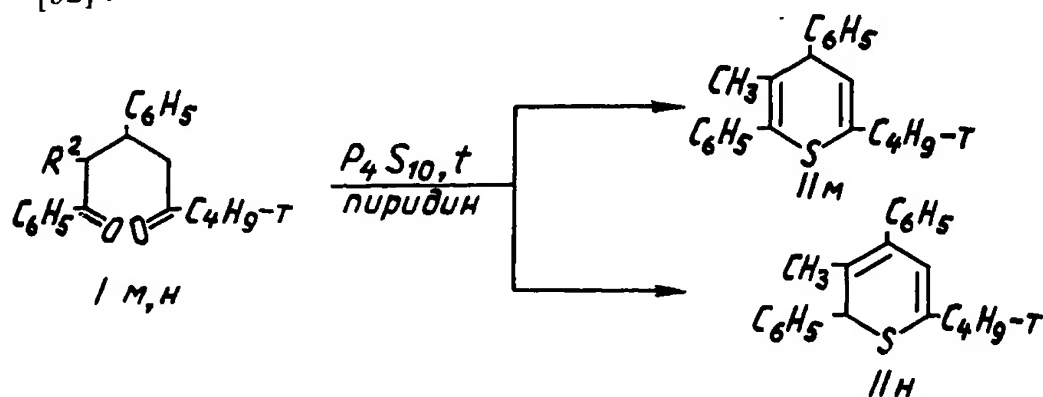
$$\frac{dc}{dt} = K_2 [X] [H_2S] [H^+].$$

Изучена кинетика нуклеофильной реакции алкилзамещенного дикетона XVIIIб [116] с сероводородом в спиртовой среде под влиянием хлористого водорода в условиях первого порядка [избыток сероводорода] спектрофотометрически при температуре  $20.5 \pm 0.1$  °C. Скорость измерялась по изменению оптической плотности при 238 нм, которая отвечает максимуму поглощения соответствующего 9-метил-симм-октагидро-тиоксанта XIX б. Кислотность среды определялась потенциометрически. Экспериментальные данные свидетельствуют о первом порядке реакции по ионам водорода и протонировании 1,5-дикетона по одной карбонильной группе с образованием моно гем-ол-тиола «б», который как и в случае незамещенных 1,5-дикетонов XVIIIа и XX быстро циклизуется, образуя соответствующий симм-октагидротиоксантен. Однако даже в спиртовой среде через 30—60 минут от начала реакции в зависимости от рН среды концентрация тиопирана снижается за счет образования продуктов его диспропорционирования.

Более активными в сравнении с  $H_2S$  нуклеофильными реагентами являются полисульфиды фосфора ( $P_xS_y$ ) [83, 91, 109, 117—121]. Последние даже в среде слабого основания — пиридина с дикетонами рядов I, V, XII, XVIII при 90—100° образуют 4Н-тиопираны II и их конденсированные аналоги VIII, XIII, XIX. Исключение составляют полизамещенные дикетоны Iб, в, л, которые с  $P_4S_{10}$  в пиридине не взаимодей-

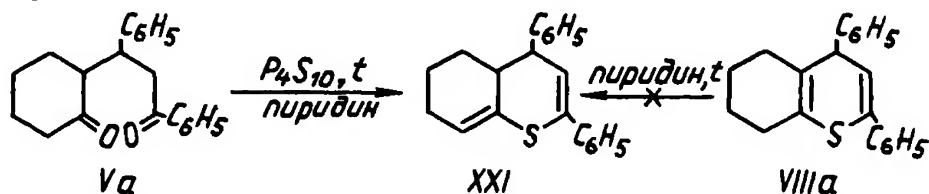


ствуют. Дикетон Iг дает 4Н-тиопиран IIг с выходами 2—3%. Дикетоны I м,н не вступают в реакцию с  $H_2S$  в условиях кислотного катализа, а с  $P_4S_{10}$  в пиридине при нагревании превращаются в 4Н- и 2Н-тиопираны II м,н, соответственно [92]:



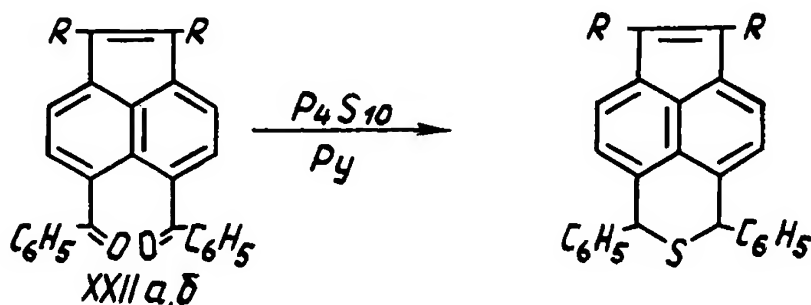
м)  $R^2 = CH_3$ ; н)  $R^2 = C_6H_5$

При нагревании дикетона Va с  $P_4S_{10}$  в пиридине вместо ожидаемого 4Н-гидротиохромена VIIIa возникает его изомер — 2,4-дифенил-4,5,6,7-тетрагидротиохромен —  $\Delta^{2,3-8,10}$  XXI [90, 121]



Гидротиохромен VIIIa при нагревании не изомеризуется в соединение XXI [90, 121], что свидетельствует об ином механизме его образования.

Вызывает интерес необычный характер гетероциклизации 1,5-дикетонов XXIIa,б, отличающихся жесткой структурой, при действии  $P_4S_{10}$  в пиридине [123—126]



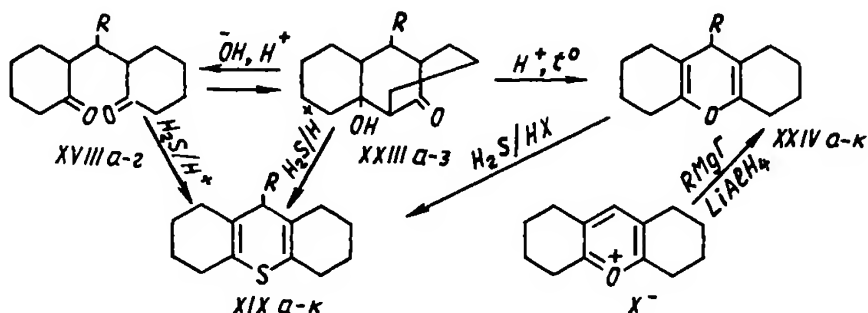
а)  $R = Br$ ; б)  $R = C_6H_5$

Авторы обосновали наличие в гетероцикле 4<sup>x</sup>-валентной серы методами ЯМР и ИК-спектроскопии, а также рядом химических превращений [123—126].

**ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ  $\beta$ -КЕТОЛЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ ТИОПИРАНОВ—  
СИММ-ОКТАГИДРОТИОКСАНТЕНОВ  
И ДРУГИХ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

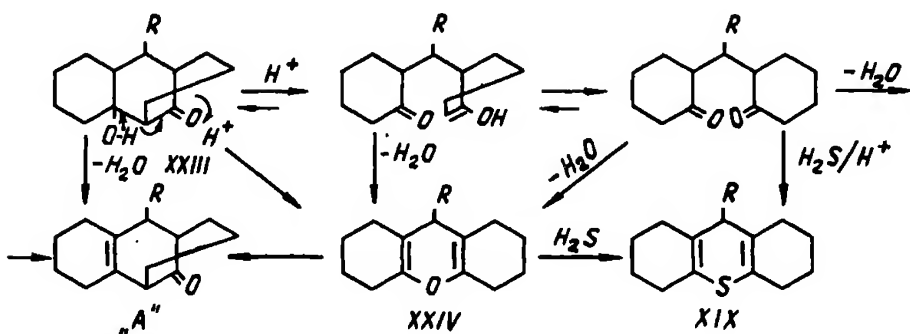
Конденсированные трициклические  $\beta$ -кетолы представляют доступную основу для получения симм-октагидротиоксантиенов и их изоэлектронных аналогов.

$\beta$ -Кетолы XXIII, образующиеся при дикетонной конденсации циклогексанона с алифатическими и ароматическими альдегидами [127, 128], способны к ретроальдольному превращению с образованием в зависимости от условий симм-октагидроксантиенов XXIV [130] либо 1,5-дикетонов XVIII [129]



а)  $R=H$ ; б)  $R=CH_3$ ; в)  $R=C_2H_5$ ; г)  $R=C_3H_7-n$ ; д)  $R=C_6H_5$ ; е)  $R=C_6H_4Cl-4$ ; ж)  $R=C_6H_4-Br-4$ ; з)  $R=C_6H_4OCH_3-4$ ; и)  $R=C_6H_{11}$ -цикло; к)  $R=CH_2C_6H_5$ .

При нагревании  $\beta$ -кетолов XXIII а-д в присутствии следов щелочи и воды возникают соответствующие 1,5-дикетоны XVIII а-д [127—129], при нагревании в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида — образуются симм-октагидроксантиены XXIV а — з, в присутствии сероводорода и кислот —  $HCl$ ,  $HClO_4$ , эфирата трехфтористого бора и других — 9R-симм-октагидротиоксантиены XIX а, б, г [130, 131, 137]. В случае кетолы XXIII а ( $R=H$ ) при действии  $H_2S$  и кислот наряду с гидротиоксантиеном XIX а возникают продукты диспропорционирования последнего — пергидротиоксантиен и соль симм-октагидротиоксантилия [130]. Механизм реакции можно представить следующей схемой:



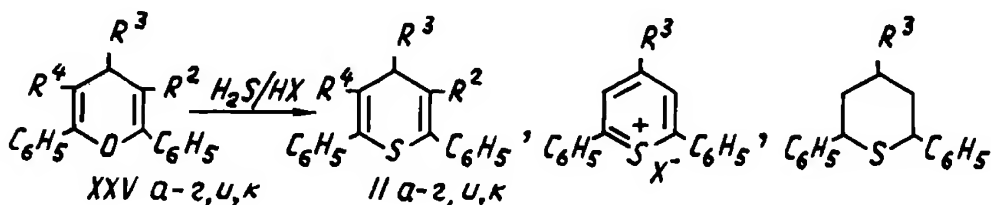
Обычно в составе продуктов реакции присутствует непредельный кетон «А».

Склонность  $\beta$ -кетолов XXIII к ретроальдольному расщеплению снижается в ряду  $R=H > \text{алкил} > \text{арил}$  [130].

Образование симм-октагидротиоксантенов XIX на основе алкилзамещенных  $\beta$ -кетолов XXIII наблюдалось и при действии  $P_4S_{10}$  в пиридине [132]. Так,  $\beta$ -кетол XXIIIб при нагревании в пиридине с полисульфидом фосфора превращается в 9-метил-симм-октагидротиоксантен XIX б, выход которого составляет  $\sim 40\%$  [132].

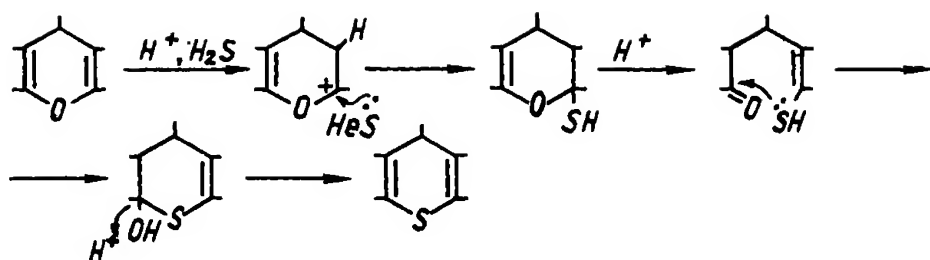
### ТИОПИРАНЫ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДНЫХ АНАЛОГОВ — ПИРАНОВ

Переход пиранов в тиопираны представляет значительный научный и практический интерес. Основными способами получения пиранов являются действие реактивов Гриньяра на легко доступные соли пирилия либо восстановление последних алюмогидридом лития или боргидридом натрия [134]. 9R-Симм-октагидрооксантены XXIV исключительно легко возникают на основе трициклических  $\beta$ -кетолов XXIII при нагревании в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (1:1) [130, 137]. Арилзамещенные  $\beta$ -кетолы XXIII д-ж в отличие от алкилзамещенных с сероводородом в выше приведенных условиях не дают 9Аг-симм-октагидротиоксантенов, тогда как легко возникающие на их основе 9-Аг-симм-октагидрооксантены XXIV д-ж способны превращаться в изоэлектронные аналоги XIX д-ж [130, 137]. Аналогично 9-алкил-симм-октагидрооксантены XXIV а-г [130, 137] и полизамещенные 4Н- пираны XXV б-г при действии  $H_2S$  и протонных кислот превращаются в сульфиды XIX а-г, II б-г, соответственно. Ди- и тризамещенные пираны XXV а, и, к в тех же условиях образуют соли тиопирилия и тиациклогексаны, тиопираны Па,и,к присутствуют в составе продуктов реакции лишь в незначительном количестве [136].

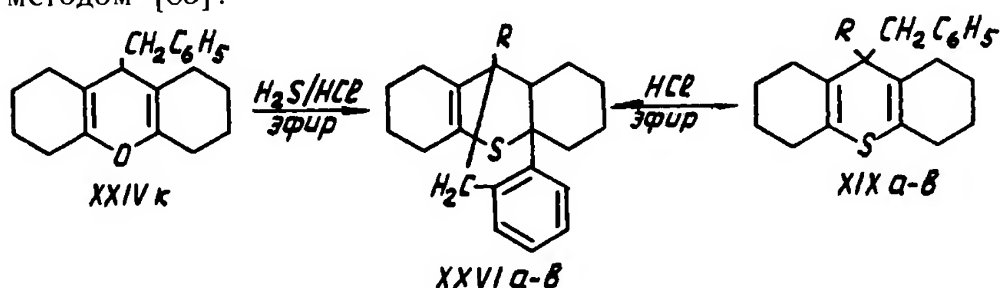


- а)  $R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=H$ ; б)  $R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=CH_3$ ,  $R^4=H$ ;  
 в)  $R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=CH_3$ , г)  $R^2=R^4=CH_3$ ,  $R^3=H$ ;  
 и)  $R^2=R^3=R^4=H$ ; к)  $R^3=CH_3$ ,  $R^2=R^4=H$ .

Механизм реакции можно представить следующей схемой:

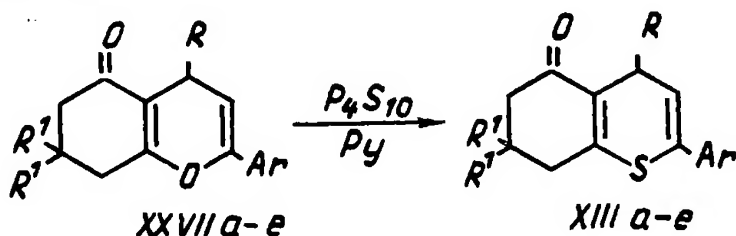


Аномальный характер превращения наблюдается при действии  $\text{H}_2\text{S}/\text{HX}$  на 9-бензил-симм-октагидроксантен XXIVк [85, 138]. В этом случае возникает 3,4-бензо-5,6,7,8-бис-(тетраметилен) 6-тиабицикло [1.3.3]-нонен-7 XXVI а. Последний образуется и при действии кислот  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  на 9-бензил-симм-октагидротиоксантен XIX а, который можно получить методом [85].



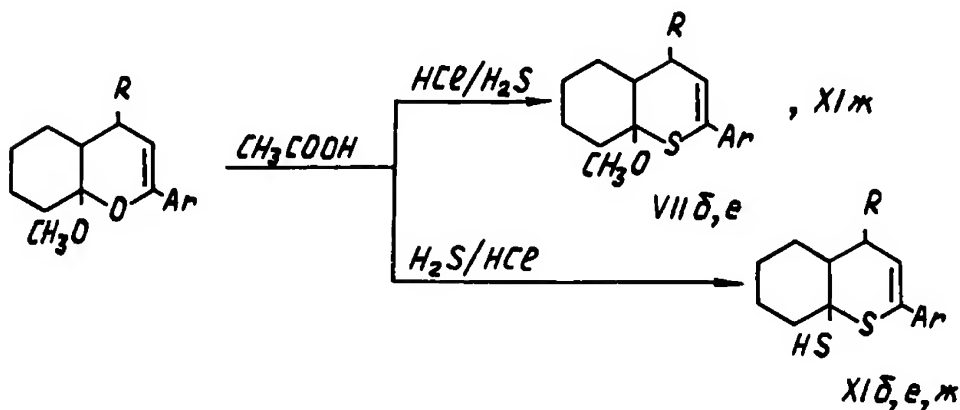
а)  $\text{R}=\text{H}$ ; б)  $\text{R}=\text{CH}_3$ ; в)  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$

При действии  $\text{H}_2\text{S}$  и хлорной кислоты наряду с изомером XXVI а возникает перхлорат симм-октагидротиоксантилия [85, 138]. Подобной изомеризации подвергаются 9R-9-бензил-симм-октагидротиоксантены XIX ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) при действии кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  и других), образуя при этом соответствующие 3,4-бензо-5,6,7,8-бис (тетраметилен) -6-тиабицикло [1.3.3.] нонены-7 XXVI [85, 138]. 2,4-Диарил-5-оксо-тетрагидро-4Н-хромены XXVII а,б с  $\text{H}_2\text{S}$  и хлористым водородом не взаимодействуют. При нагревании в пиридине с полисульфидом фосфора ( $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ) соединения XXVII а-е превращаются в изoeлектронные аналоги XIII а-е [139].



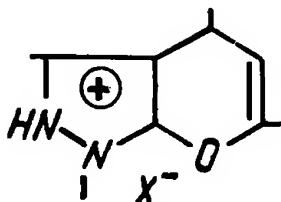
а)  $\text{Ar}=\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ; б)  $\text{Ar}=\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ;  
в)  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ; г)  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4$ ,  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ; д)  $\text{Ar}=\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ;  
е)  $\text{Ar}=\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4$ ,  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ .

1-Метокси-3,5-диарилбицикло [3.3.1] 2-оксадец-3-ены VI, возникающие при взаимодействии 1,5-дикетонов V с  $H_2S/HCl$  в метаноле [97, 98], при действии сероводорода и хлористого водорода в среде уксусной кислоты также способны превращаться в серосодержащие аналоги VII либо меркаптозамещенные гидротиохромены XI в зависимости от последовательности насыщения реакционной смеси  $H_2S$  и  $HCl$  [140].

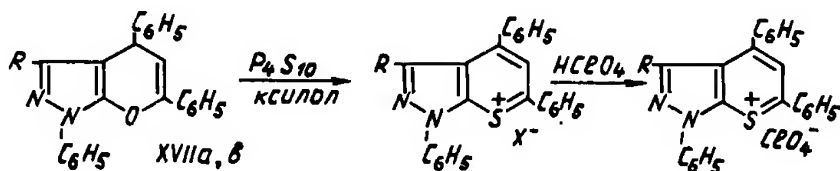


б)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R = C_6H_4OCH_3-4$ ; е)  $Ar = C_6H_4OCH_3-4$ ,  $R = C_6H_5$ ; ж)  $Ar = 2 = C_{10}H_7$ ,  $R = C_6H_5$ .

4Н-Пирано [3.2-d] пиразолы с  $H_2S$  в присутствии кислот не взаимодействуют, видимо, вследствие образования солей пиранопиразолия:



Однако при действии полисульфидов фосфора в жестких условиях (при температуре  $140^\circ$ ) наблюдается образование солей тиопирилия [107], что свидетельствует о переходе в указанных условиях 4Н-пирано-пиразолов XVII в соответствующие 5,6-пиразоло-4Н-тиопираны, которые далее превращаются в соли 5,6-пиразолотиопирилия.



$R = CH_3, C_6H_5$ ;  $X = H_2PO_4, H_2PO_3S, H_2PO_2S_2$

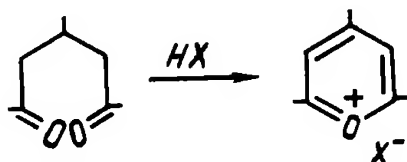
Таким образом, анализируя приведенные литературные данные, следует отметить, что за последние 15—20 лет

разработаны удобные способы получения тиопиранов и родственных соединений. Наибольшей доступностью отличается метод, основанный на реакции гетероциклизации 1,5-дикарбонильных соединений с сероводородом в условиях кислотного катализа. Большой интерес представляет конденсация 3-аминодитиоакрилатов с различными диенофилами, позволяющая получать функциональные производные 2H-тиопиранов.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ И ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГОВ

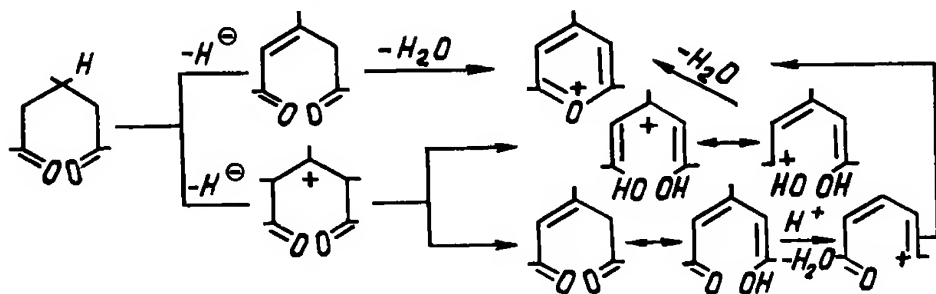
### СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ И ПИРИЛИЯ НА ОСНОВЕ 1,5-ДИКЕТОНОВ

Дильтей [4,5,141—147] впервые установил способность 1,5 — дикетонов к гетероциклизации под влиянием кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ) с образованием солей пирилия.

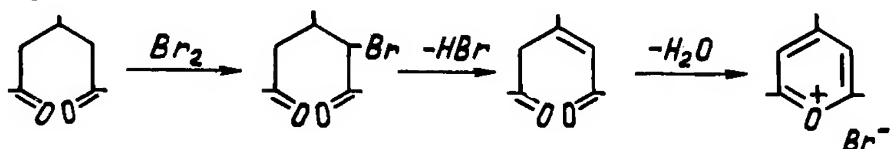


Последующие исследования показали, что склонность к гетероциклизации является общим характерным свойством 1,5-дикетонов всех известных рядов [141—166].

Вопрос о механизме образования солей пирилия на основе 1,5-дикетонов долгое время дискутировался, однако, и сегодня существует ряд нерешенных проблем. Образование катиона пирилия из 1,5-дикетонов представляли как результат дегидрирования и последующей дегидратации 1,5-дикетонов [159, 167—171] либо путем отщепления гидрид-иона и образования карбкатиона в положениях С-1 или С-3 1,5-дикетонов [156, 169, 172]:

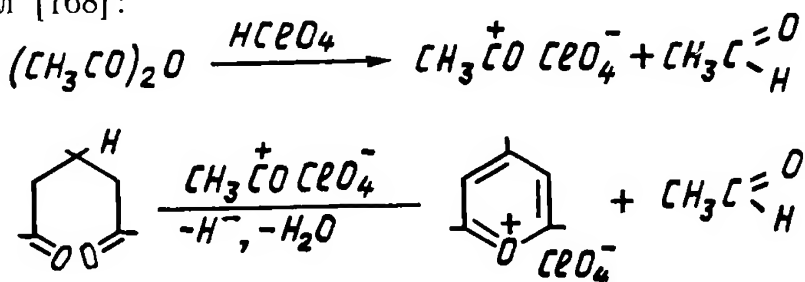


Приведенные гипотезы основывались на неустойчивости пиранов в кислой среде [170]. Подтверждением служил ряд экспериментальных данных: неудачные попытки получения бромидов пирилия при действии бромистого водорода на 1,5-дикетоны и обнаруженная возможность получения названных солей при действии брома [171]. Образование солей пирилия в последнем случае объяснялось авторами как результат дегидратирующего действия брома и последующей циклизации возникающих  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кетонов [171]:



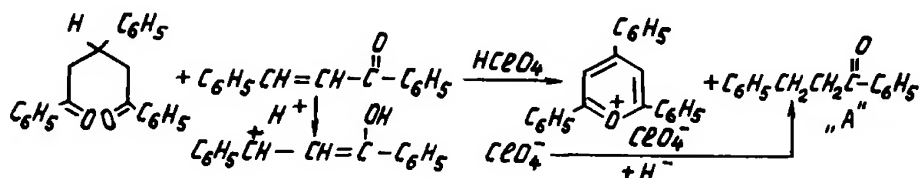
Дильтей [4, 142, 173], Аллен и другие [97, 161] предположили, что 1,5-дикетоны при действии кислот первоначально превращаются в 4Н-пираны, которые в результате последующего окисления дают соли пирилия [4, 97, 142, 173].

При проведении реакции в уксусном ангидриде в составе возникающих продуктов был обнаружен уксусный альдегид, что послужило основанием для предположения о том, что в качестве акцептора гидрид-иона выступает карбокатион — ацетил [168]:

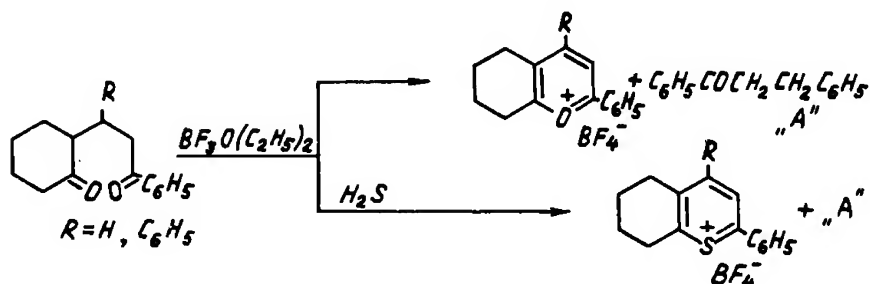


Впоследствии был получен ряд реагентов, легко образующих карбокатионы, таких как трифенилметилперхлорат, трет-бутил-хлорид и другие, которые подтвердили их способность при взаимодействии с 1,5-дикетонами отщеплять гидрид-ион с образованием катиона пирилия [134, 156, 158, 159, 174—175].

Подобное действие в присутствии протонных кислот оказывают «халконы», при введении которых выход солей пирилия возрастает в два раза, а в составе продуктов реакции обнаруживается  $\beta$ -фенилпропиофенон «А» [167, 177—179]:

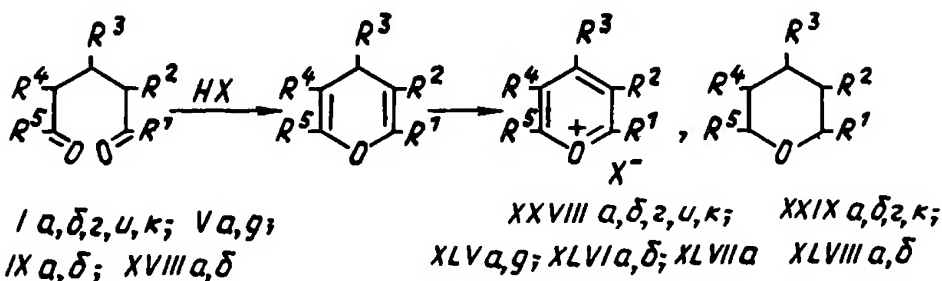


Последний был выделен и при получении солей пирилия из халконов и ароматических кетонов при действии трехфтористого бора [180], а также при взаимодействии 1-фенил-3-(оксоциклогексил) — пропан-1-она с эфиром трехфтористого бора и 1,3-дифенил-3-(2-оксоциклогексил) пропан-1-она с тем же реагентом и сероводородом:



Выходы приведенных солей возрастают до 92% [179].

Систематические исследования реакций 1,5-дикетонов известных рядов с протонными кислотами —  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , галогеноводородами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ), эфиром трехфтористого бора и другими, показали, что образование солей пирилия протекает через 4Н-пираны [77, 78, 130, 179, 181, 182], а не  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные 1,5-дикетоны:



I, XXVIII, XXIX: а)  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$ ; б)  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ ; г)  $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ; и)  $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ ; к)  $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$ ;

V, XLV: а)  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^4 + \text{R}^5 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; д)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 + \text{R}^5 = (\text{CH}_2)_4$ ;

IX, XLVI: а)  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^4 + \text{R}^5 = (\text{CH}_2)_3$ ; б)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 + \text{R}^5 = (\text{CH}_2)_3$ ;

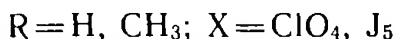
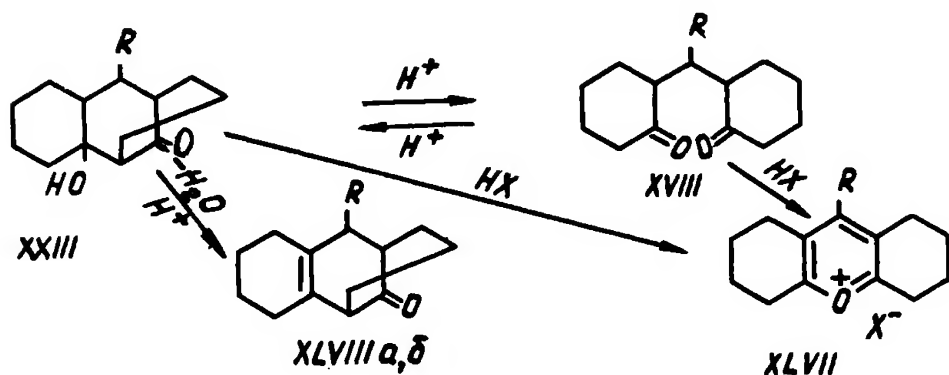
XVIII, XLVII, XLVIII: а)  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{R}^4 + \text{R}^5 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ; б)  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{R}^4 + \text{R}^5 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$  X =  $\text{BF}_4$ , Br,  $\text{CF}_3\text{COO}$

Оказалось, что при действии на дикетоны I а, б, г, к бромистым водородом или эфиром трехфтористого бора, а на 1,1-бис-(2-оксоциклогексил) алканы XVIII а, б эфиром трехфтористого бора или трифторуксусной кислотой наряду с соответствующими солями пирилия образуются тетрагидропи-

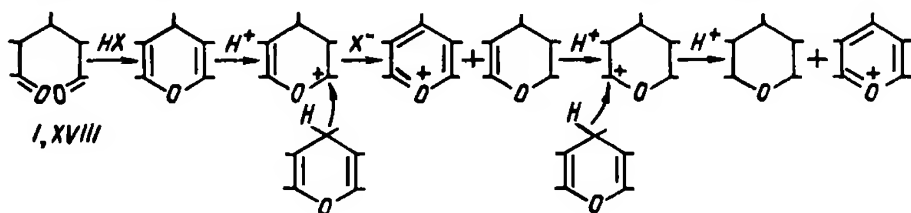


раны XXIX [181] или пергидроксантиены XLVIII [130, 183], соответственно. Следует заметить, что в случае 1,1-бис-(2-оксоциклогексил) алканов XVIII а, б взаимодействие с протонными кислотами осложняется образованием  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кетонов — продуктов внутримолекулярной кротоновой конденсации 1,5-дикетонов. 1,1-Бис (2-оксоциклогексил) алканы XVIII легко превращаются в условиях основного и кислотного катализа в трициклические  $\beta$ -кетолы.

XXIII. Их образование, как отмечалось выше, является обратимым процессом, в результате они могут превращаться с протонными кислотами в соли 9R-симм-октагидроксантилия XLVII, однако, частично имеет место необратимое превращение в результате дегидратации  $\beta$ -кетолов [131, 184, 187]:



Образование тетрагидропиранов и пергидроксантиена в реакциях 1,5-дикетонов с кислотами являются свидетельством диспропорционирования первоначально возникающих пиранов или их конденсированных аналогов. Пираны в описанных реакциях выступают акцепторами гидрид-ионов, что дает основание предположить следующую схему превращений 1,5-дикетонов в соли пирилия [130, 181, 183, 184]:



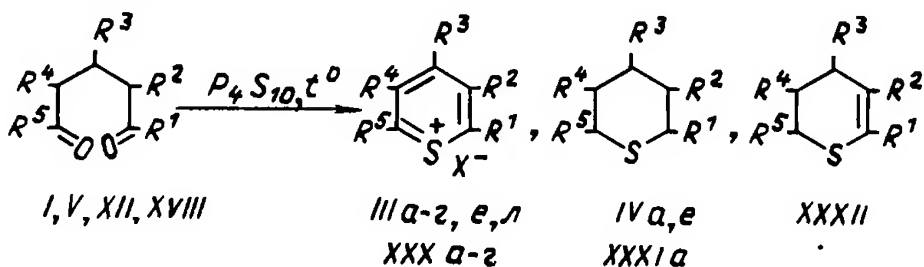
Диспропорционирование пиранов при действии  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  подтверждено экспериментально [130]. Следовательно, пираны оказывают действие подобное халконам, образуя при протонировании карбокатионы, связывающие водород в положении С-4.

Образование пиранов как промежуточных соединений при получении солей пирилия Симальти [170, 171] исключал на основании неудачных опытов, касающихся действия на

1,5-дикетоны бромистого водорода. Однако оказалось, что 1,5-дикетоны не только с  $\text{HBr}$ , но и с  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$  образуют соли пирилия [179, 181—183]. Действие брома или иода на 1,5-дикетоны в среде уксусной кислоты приводит к бромидам или иодидам пирилия [171, 182], но механизм реакции в этом случае, видимо, отличается от механизма их взаимодействия с протонными кислотами. Вполне возможно, что в этом случае имеет место электрофильное замещение  $\alpha$ -атомов водорода на бром и дальнейшее отщепление  $\text{HBr}$  с образованием  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных 1,5-дикетонов, которые по выше приведенной схеме превращаются в соответствующие соли пирилия [169, 172, 182, 185].

Ди(2,2'-оксоциклогексил) метан XVIII а с бромом и иодом образует соли симм-октагидро-ксантилия, тогда как с хлором гетероциклизация не имеет места [182].

**Соли тиопирилия на основе 1,5-дикетонов** были получены спустя 50 лет после того, как Дильтей [4, 5, 141—149] показал способность названных дикарбонильных соединений превращаться при действии кислот в соли пирилия. Первоначально образование солей связывали с окислительным действием кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и других) [4, 5, 142, 144, 145, 153, 97, 161], сочетание которых с сероводородом, являющегося восстановителем, полагали, видимо, невозможным. Впоследствии было установлено, что хлорная кислота в концентрации  $< 60\%$  не проявляет окислительных свойств, а соли пирилия образуются и при действии на 1,5-дикетоны ПФК [186] и других кислот, не являющихся окислителями [179, 181—183]. Именно этим, вероятно, объясняется тот факт, что первые работы, касающиеся получения солей тиопирилия были посвящены изучению реакции циклизации 1,5-дикетонов с полисульфидами фосфора [112, 114, 188—192]. Оказалось, что в среде инертных растворителей — ксилола, толуола, диоксана и других, либо при «сплавлении» реагентов (без растворителя) образуются смеси соответствующих фосфатов, тио- и дитиофосфатов тиопирилия и дигидро- либо тетрагидротиопиранов [92, 117, 119, 122]:



IV: а)  $R^1 = R^3 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ; е)  $R^1 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 - 4$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$ , XXX, XXXI: а)  $R^1 - R^2 = R^4 -$

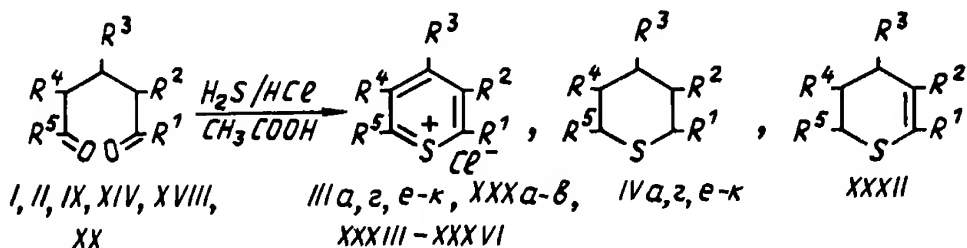
$R^5 = (CH_2)_4$ ,  $R^3 = H$ ; б)  $R^1 - R^2 = R^4 - R^5 = (CH_2)_4$ ,  $R^3 = CH_3$ ;  
 в)  $R^1 - R^2 = R^4 - R^5 = (CH_2)_4$ ,  $R^3 = C_2H_5$ ; г)  $R^1 - R^2 = R^4 - R^5 =$   
 $= (CH_2)_4$ ,  $R^3 = C_3H_7 - H$ ;

XXXII:  $R^1 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^2 = R^4 = CH_3$ ;  $X = H_2PO_4$ ,  
 $H_2PSO_3$ ,  $H_2PS_2O_2$ . Тетра- и пентазамещенные 1,5-дикетоны  
 I б, в, л в тех же условиях с полисульфидами фосфора  
 образуют смесь солей тиопирилия III б, в, л ( $X = H_2PO_4$ ,  
 $H_2PO_3$ ,  $H_2PO_2S_2$ ) и соответствующих 4Н-тиопиранов II б,  
 в, л [119, 122].

Характер образующихся продуктов свидетельствует о том,  
 что при взаимодействии 1,5-дикетонов с полисульфидами  
 фосфора первоначально образуются 4Н-тиопираны, которые в  
 зависимости от структуры и условий реакции диспропор-  
 ционируются, превращаясь в соли тиопирилия и ди- либо  
 тетрагидротиопираны [122]. Следует заметить, что кислоты,  
 возникающие при распаде  $P_4S_{10}$  в случае проведения реакции  
 в среде пиридина, связываются последним, в результате  
 процесс взаимодействия 1,5-дикетонов с названным реагентом  
 ограничивается образованием соответствующих 4Н-тиопиранов  
 или их конденсированных аналогов. Однако не исключено,  
 что реакции с  $P_xS_y$  в инертных растворителях и при сплав-  
 лении могут протекать и по механизму, включающему участие  
 кислорода воздуха.

Наиболее широко и полно изучены реакции 1,5-дикетонов  
 с сероводородом и кислотами, установлен общий характер  
 механизма этих реакций и реакций 1,5-дикетонов с поли-  
 сульфидами фосфора и с кислотами при образовании солей  
 пирилия.

Выше было показано, что 1,5-дикетоны известных рядов I,  
 V, XVIII и других с  $H_2S$  и хлористым водородом в среде  
 метанола образуют, главным образом, 4Н-тиопираны или их  
 конденсированные аналоги. При замене метанола на уксусную  
 кислоту преобладающим процессом является солеобразова-  
 ние. Видимо, в растворе уксусной кислоты возрастает  
 кислотность хлористого водорода и его протонирующее  
 действие на 4Н-тиопираны. Наряду с тем, уксусная кислота  
 оказывает стабилизирующий эффект на возникающие карбк-  
 атионы, способствуя диспропорционированию тиопиранов [72,  
 76, 101, 122, 190—192, 194, 195]:



III: ж)  $R^1=R^5=C_6H_4OCH_3-4$ ,  $R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=H$ ;  
 з)  $R^1=R^5=C_{10}H_7-2$ ,  $R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=H$ ; и)  $R^1=R^5=C_6H_5$ ,  $R^2=R^3=R^4=H$ ; к)  $R^1=R^5=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=H$ ,  $R^3=CH_3$ ;

XXX: а)  $R=H$ , б)  $R=CH_3$ , в)  $R=C_2H_5$ ;

XXXIII:  $R^4+R^5=R^1+R^2=(CH_2)_3$ ,  $R=H$ ;

XXXIV: а)  $R^1=R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=H$ ,  $R^4+R^5=(CH_2)_4$ ;

д)  $R^1=C_6H_5$ ,  $R^2=R^3=H$ ,  $R^4+R^5=(CH_2)_4$ ;

XXXV: а)  $R^1=R^3=C_6H_5$ ,  $R^2=H$ ,  $R^4+R^5=(CH_2)_3$ ; б)  $R^1=C_6H_5$ ,  $R^2=R^3=H$ ,  $R^4+R^5=(CH_2)_3$ ;

XXXVI: в)  $R^1=C_6H_5$ ,  $R^2=H$ ,  $R^3=C_6H_3(OCH_3)_2$ ,  $R^4+R^5=(CH_2)_2-C_6H_4-$ .

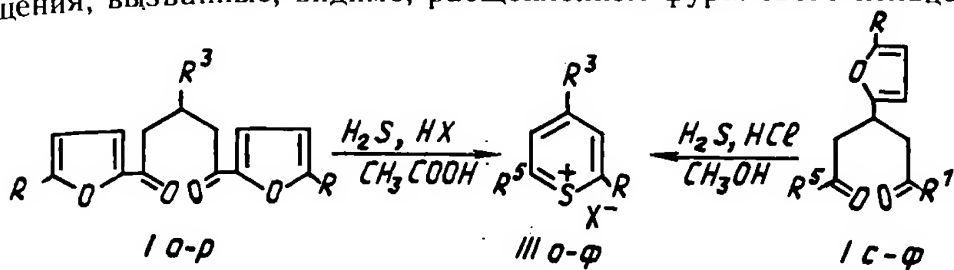
Соли тиопирилия, тиациклогексаны и их конденсированные аналоги образуются при насыщении  $HCl$  и выдержке реакционной смеси в течение 24—48 часов в зависимости от исходного дикетона, при кратковременном действии  $HCl$  в составе продуктов реакции содержатся соответствующие 4Н-тиопираны.

На скорость и глубину превращения 1,5-дикетонов с сероводородом и кислотами оказывают влияние число и характер замещающих групп в 1,5-пентандионах. Выше было отмечено, что 1, 5-, 1, 3, 5-замещенные пентандионы-1, 5, 1-арил-3(2-оксоциклопентил- или циклогексил) — пропан-1-оны и 1,1-бис(2-оксоциклопентил- или циклогексил) — метаны с сероводородом независимо от природы растворителя ( $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3COOH$ ) и протонной кислоты образуют соответствующие соли тиопирилия и тиациклогексаны или их конденсированные аналоги [122, 190, 191, 192, 195].

Тетразамещенный пентандион-1,5 I г превращается в среде уксусной кислоты в соль III г и продукт неполного диспропорционирования — дигидротиопиран XXXII. Тетра- и пентаалкиларилзамещенные 1,5-пентандионы I б, в как в среде метанола, так и в среде уксусной кислоты с  $H_2S$  и  $HCl$  превращаются в 4Н-тиопираны II б, в [122], а 1, 2, 4, 5-тетрафенилпентандион I л ни в метаноле, ни в уксусной кислоте с  $H_2S$  и  $HCl$  не взаимодействует [122].

Большой интерес представляют данные, касающиеся отношения к  $H_2S$  и протонным кислотам 1,5-пентандионов, содержащих в качестве заместителей ацидофобные фурильные радикалы [196]. Оказалось, что 1,5-ди(5R-фурил)-3R<sup>3</sup>-1,5-пентандионы I о—р с  $H_2S$  и хлористым водородом или хлорной кислотой в среде уксусной кислоты образуют соответствующие хлориды или перхлораты тиопирилия II о—р с выходами 60—65%, тогда как дикетоны I с-ф, содержащие фурановое кольцо в положении С-3 с  $H_2S$  и  $HCl$  сохраняют его только в среде метанола, превращаясь в соли тиопирилия, а в отсутствие  $H_2S$  возникают соответствующие соли пирилия [196]. С теми же реагентами дикетоны I с—ф

в уксусной кислоте претерпевают более глубокие превращения, вызванные, видимо, расщеплением фуранового кольца.



I: о)  $R^3 = C_6H_4OCH_3-4$ ,  $R = CH_3$ ; п)  $R^3 = \text{тиенил-2}$ ,  $R = CH_3$ ; р)  $R^3 = C_6H_5$ ,  $R = H$ ; с)  $R^1 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R = CH_3$ ; т)  $R^1 = R^5 = \text{тиенил-2}$ ,  $R = CH_3$ ; у)  $R^1 = R^5 = \text{тиенил-2}$ ,  $R = H$ ; ф)  $R^1 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R = H$ ;

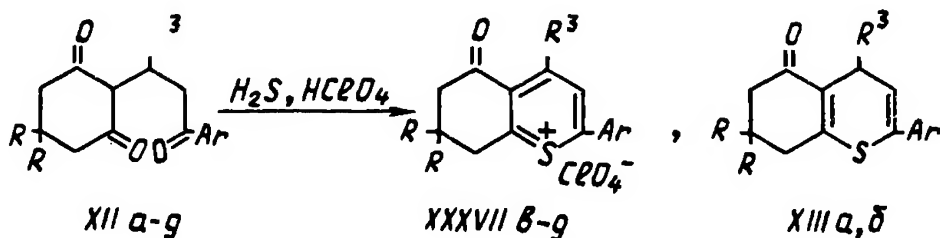
II: о)  $R^1 = R^5 = 5\text{-метил-фурил-2}$ ,  $R^3 = C_6H_4OCH_3-4$ ; п)  $R^1 = R^5 = \text{метил-фурил-2}$ ,  $R^3 = \text{тиенил-2}$ ; р)  $R^1 = R^5 = 2\text{-фурил}$ ,  $R^3 = C_6H_5$ ; с)  $R^1 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R^3 = 5\text{-метил-фурил-2}$ ; т)  $R^1 = R^5 = \text{тиенил-2}$ ,  $R^3 = 5\text{-метил-фурил-2}$ ; у)  $R^1 = R^5 = \text{тиенил-2}$ ,  $R^3 = 5\text{-метил-фурил-2}$ ; ф)  $R^1 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R^3 = \text{фурил-2}$ ;  $X = Cl, ClO_4$ .

Таким образом, в последнем случае растворитель играет решающую роль. Возможно, при действии кислот в метаноле скорость расщепления фуранового кольца ниже скорости солеобразования. В результате возникающий катион тиопирилия, снижая электронную плотность фуранового цикла, стабилизирует последний.

Большое влияние на способность 1,5-дикетонов превращаться в соли тиопирилия оказывают электронные факторы. Заместители электронодонорного характера в положениях С-1, С-3, С-5 способствуют солеобразованию. Так, дикетон I а в среде метанола с  $H_2S$  и  $HCl$  образует только 4Н-тиопиран II а, тогда как в тех же условиях пентадион I е превращается в смесь 4Н-тиопирана II е и соли тиопирилия III е (9%), а 1, 3, 5-три-(4-метоксифенил)-1, 5-пентадион I х ( $R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_4OCH_3$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ) образует соль тиопирилия III х с выходом ~46%. Аналогичный эффект наблюдается и при наличии п-метоксифенильных заместителей в рядах дикетонов XII, XIV [122, 194].

Влияние электронных факторов на процесс солеобразования особенно ярко проявляется на примере семициклических оксо-1, 5-дикетонов XII, на основе которых до последнего времени считалось невозможным получение соответствующих солей 5-оксо-тетрагидротиохромилия [104, 139]. Введение электронодонорных заместителей в структуру дикетонов XII в-д позволило получить соли 5-оксо-тетрагидротиохромилия XXXVII в-д с выходами 31—48%.

протекала при действии на diketоны XII в-д сероводорода и хлорной кислоты в среде уксусной кислоты: уксусный ангидрид (8:2) [197]:

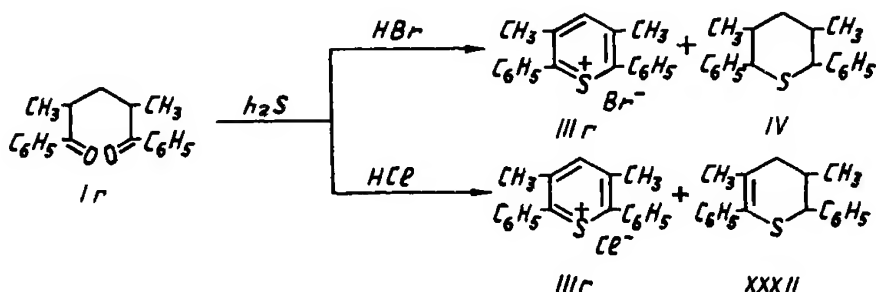


XII, XIII: а)  $Ar=R^3=C_6H_5$ ,  $R=H$ ; б)  $Ar=R^3=C_6H_5$ ,  $R=CH_3$ ;

XII, XXXVII: в)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R^3=C_6H_4OCH_3-4$ ,  $R=H$ ; г)  $Ar=C_6H_4OCH_3-4$ ,  $R^3=C_6H_5$ ,  $R=H$ ; д)  $Ar=R^3=C_6H_4OCH_3-4$ ,  $R=H$

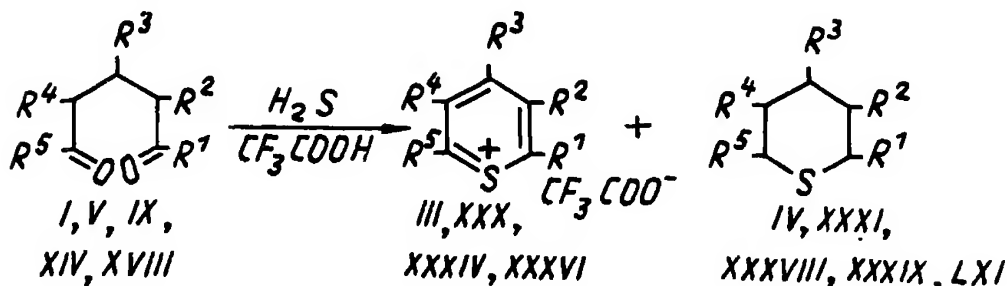
Аналогично реакция diketонов XII в — д с хлорной кислотой или эфиром трехфтористого бора [197] протекает с образованием солей пирилия. Продукты диспропорционирования — соответствующие 5-оксотиадекалины в составе реакционной смеси не обнаружены, по-видимому, вследствие того, что образующийся из уксусного ангидрида и  $HClO_4$  ацетилперхлорат  $CH_3^+COCIO_4^-$  выступает акцептором гидрида, способствуя солеобразованию. В случае diketонов XII а, б в тех же условиях происходит гетероциклизация с образованием только соответствующих 5-оксо-4Н-тиопиранов [104, 139].

Природа кислотного реагента оказывает влияние на солеобразование 1,5-diketонов. В отличие от хлористого водорода более сильные протонные кислоты — бромистый водород и хлорная кислота способствуют увеличению скорости образования соответствующих солей тиопирилия, а в ряде случаев оказывают влияние и на глубину превращения diketонов [72, 76, 82, 122, 198]. Так, при действии на diketон I г сероводорода и бромистого водорода имеет место образование соли тиопирилия и тиациклогексана [198], тогда как с  $H_2S$  и  $HCl$  образуется соль III г и дигидро-тиопиран XXXII [194]:



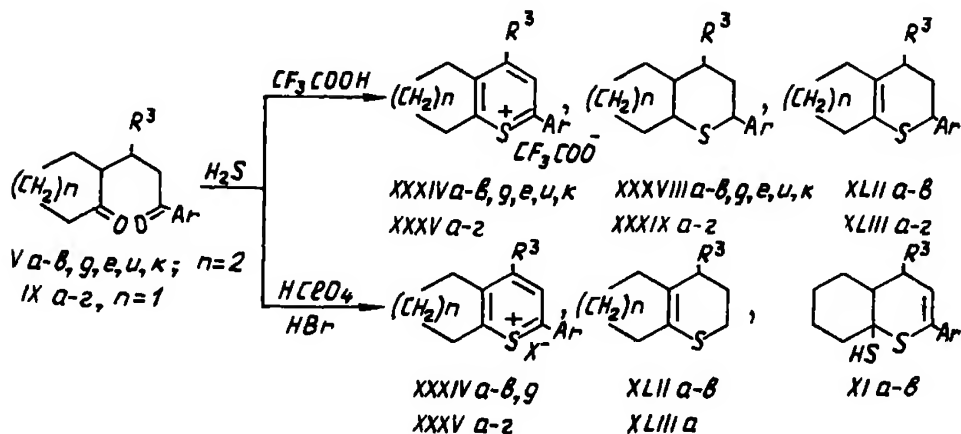
Полное превращение 1, 3, 5-трифенил-1, 5-пентадиона I а с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$  в уксусной кислоте происходит за 48 часов, тогда как в тех же условиях с  $\text{HClO}_4$  требуется всего лишь 5—8 часов [194].

Особый интерес представляет трифторуксусная кислота, применение которой в реакциях 1, 5-дикетонов с  $\text{H}_2\text{S}$  способствует образованию солей тиопирилия и насыщенных циклических сульфидов — продуктов полного диспропорционирования [199—201]



Следует отметить, что в изученных реакциях 1, 5-дикетонов с  $\text{H}_2\text{S}$  трифторуксусная кислота является растворителем и реагентом. Трифторуксусная кислота способствует диспропорционированию не только 4Н-тиопиранов, но и 2, 3-дигидро-4Н-тиопиранов, превращая последние в трифтор-ацетаты тиопирилия и тиациклогексаны [198].

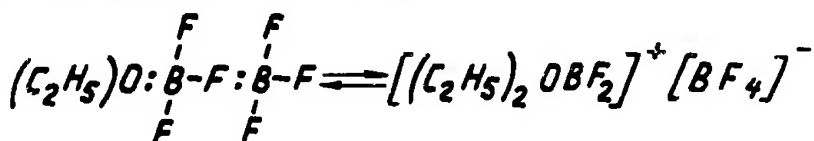
В случае взаимодействия арилзамещенных семициклических 1, 5-дикетонов V, IX с  $\text{H}_2\text{S}$  и такими кислотами, как  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ , наблюдается образование продуктов неполного диспропорционирования — 2, 4-диарил — 5, 6-три- (или тетра-) метилен-2, 3-дигидротииопиранов XLII а — в, XLIII а — г [90, 199—201] с  $\text{H}_2\text{S}$  и трифторуксусной кислотой возникают насыщенные сульфиды — 5, 6-полиметилентиациклогексаны XXXVIII, XXXIX и соответствующие трифторацетаты XXXIV, XXXV, [199]:





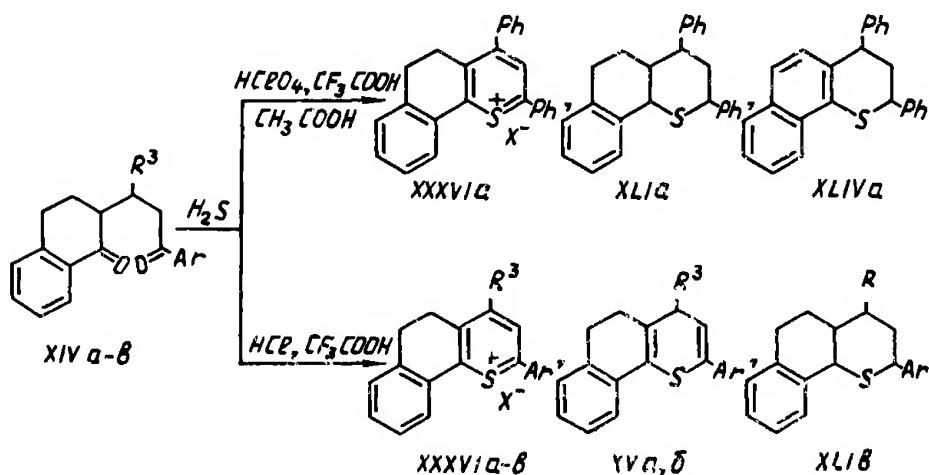


Скорость превращения diketонов с  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии эфира трехфтористого бора в значительной степени зависит от характера растворителя: в уксусной кислоте превращение diketонов осуществляется за 20—36 часов, а в эфире время реакции составляет 120 часов и более [201, 179]. Видимо, в эфире протонирующим реагентом выступает  $[\text{F}_3\text{B}:\text{SH}]^-\text{H}^+$ , а анион  $\text{BF}_4^-$  возникает в результате диссоциации, так называемого «дикомплекса», существование которого обсуждается в литературе [204]:



Действие, аналогичное протонным кислотам на реакции 1, 5-diketонов с сероводородом оказывают кислоты Льюиса: хлориды железа, олова, алюминия, сурьмы и другие. Реакции гетероциклизации 1,5-diketонов протекают с выделением воды, в результате создаются достаточные условия для образования сильных протонных комплексных кислот, а, возможно, и гидролиза кислот Льюиса. Хлорид железа обычно используют в растворе концентрированной соляной кислоты, в других случаях кислоту Льюиса добавляют в уксуснокислые растворы субстрата, заведомо создавая условия, необходимые для образования сильных протонных комплексных кислот [179].

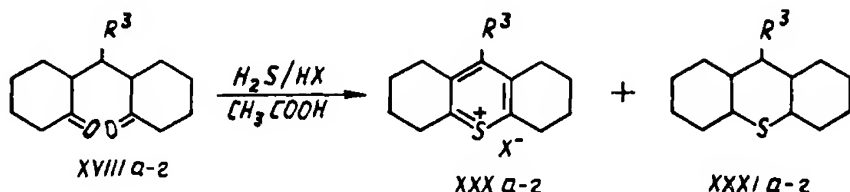
Следует отметить некоторую специфику превращения 1, 3-диарил-3 (2-тетралонил)-пропан-1-онов XIV а — в в присутствии кислот. При действии хлорной и трифторуксусной кислот на diketон XIV а (в среде уксусной кислоты) имеет место два конкурирующих процесса: классическое диспропорционирование 7, 8-бензо-5, 6-дигидро-4Н-тиохромена XV а и диспропорционирование с переносом водорода из положения 5, 6-алицикла соединения XV а, сопровождающегося ароматизацией последнего [19, 105, 106].



а)  $\text{Ar}=\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_5$ ; б)  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -п; в)  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}$

При действии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$  в среде уксусной кислоты на diketоны XIV а,б образуются соответствующие соли XXXVI а,б ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) и 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидро-4Н-тиохромов XV а,б. В случае реакции diketона XIV в с  $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$  или  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в составе реакционной смеси наряду с соответствующей солью обнаружен только насыщенный сульфид XLI в [19, 105].

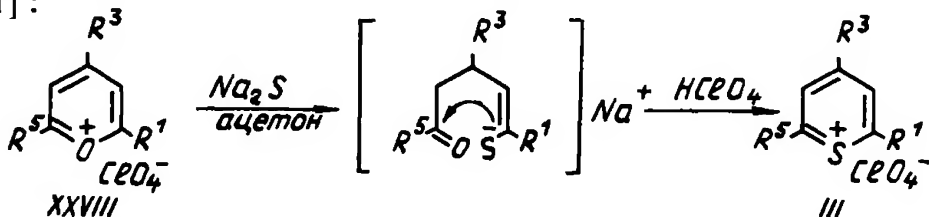
Отсутствие в составе продуктов реакции diketонов XIV а,б с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$  насыщенных сульфидов дает основание предположить иной механизм образования солей бензогидротиахромилия XXXVI а — г, чем в случае реакции diketона XIV в с теми же реагентами [19], где имеет место классическое диспропорционирование 4Н-тиопирана XV в. Гладко протекают реакции 1,1-бис (2-оксо-циклогексил) алканов XVIII а — г с сероводородом и кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3(\text{OEt})_2$  и др.) в среде уксусной кислоты с образованием солей симм-октагидротиаоксантилия XXX а — г и 9R-пергидротиаоксантенов XXXI а — г. Трифторуксусная кислота выступает как реагент и растворитель. Реакция протекает во времени. Для полного превращения diketонов в соли и пергидротиаоксантены необходима выдержка реакционной смеси в зависимости от заместителя ( $\text{R}^3$ ) и кислоты в течении 10—48 часов при обычной температуре [76, 95, 122, 200]:



а)  $\text{R}^3=\text{H}$ , б)  $\text{R}^3=\text{CH}_3$ , в)  $\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$ , г)  $\text{R}^3=\text{C}_3\text{H}_7$   $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{J}$

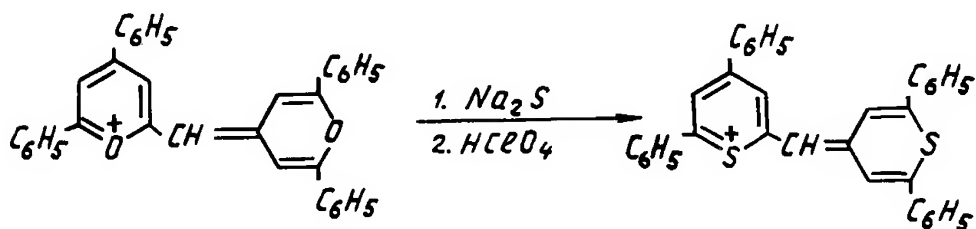
#### ПРЕВРАЩЕНИЕ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ В СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ. РЕАКЦИЯ ВИЦИНГЕРА

В 1956 г. Вицингер установил возможность получения солей тиопирилия на основе доступных солей пирилия при последовательном действии сульфида натрия и хлорной кислоты [10, 11]:



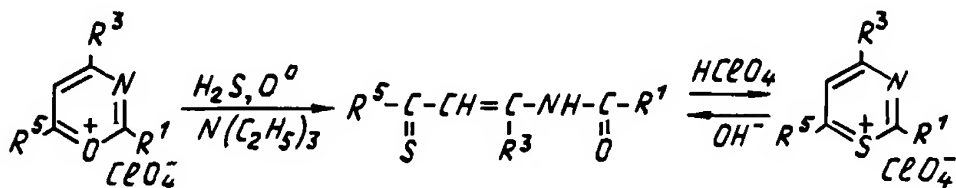
$R^1, R^3, R^5 = C_6H_5, C_6H_4-OCH_3-4, C_6H_4N(CH_3)_2-4, CH=CHC_6H_5, CH=CHC_6H_4N(CH_3)_2$

Оказалось, что к подобным переходам способны и перхлораты винилгомологов пирилия [10, 11]. Реакция протекает успешно при наличии в положениях С-2 и С-6 арильных заместителей [10, 11, 176]. Для незамещенных или содержащих метильные группы в указанных положениях солей пирилия осуществить подобные переходы в вышеприведенных условиях не удастся [10, 11, 207]. Так, были неудачными попытки осуществить переходы перхлоратов 2,6-дифенил- и 2,6-дифенил-4-метилпирилия в соответствующие соли тиопирилия [10, 11, 207]. Однако при использовании в качестве реагента гидросульфида натрия (NaHS) вышеназванные соли и перхлорат 2-метил-4,6-дифенилпирилия превращаются в соответствующие соли тиопирилия [205]. При сочетании в молекуле пиранового и пирилиевого цикла в условиях реакции Виденгера имеет место обмен обоих атомов кислорода на серу с образованием солей замещенного 2-тиопирианилидентиопирилия [206]:



Подобные переходы характерны и для солей с другими анионами:  $J^-, BF_4^-$  [208].

Получение солей 3-азатиопирилия на основе соответствующих кислородных аналогов проводится модифицированным способом, используя в качестве реагентов сероводород и триэтиламин в растворе ацетонитрила при комнатной температуре [209]:

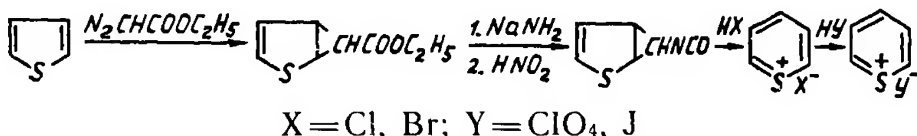


$R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_5; R^1 = 4-CH_3C_6H_4, R^3 = R^5 = C_6H_5;$   
 $R^1 = 4-ClC_6H_4, R^3 = R^5 = C_6H_5; R^1 = R^3 = C_6H_5; R^5 = C_6H_4Cl-4,$   
 $R^1 = C_6H_5, R^3 = CH_3, R^5 = OC_2H_5; R^1 = C_6H_4Cl-4, R^3 = CH_3,$   
 $R^5 = OC_2H_5$

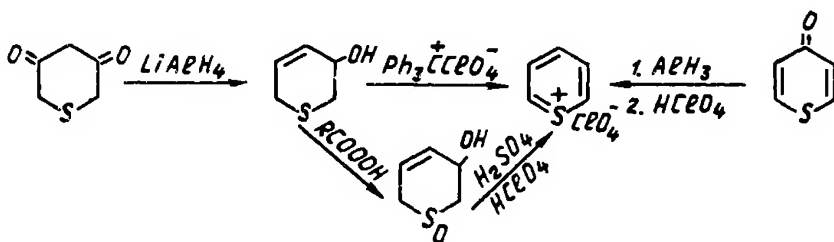
В связи с доступностью солей пирилия синтез солей тиопирилия на их основе нашел широкое применение [70, 71, 80—82, 176].

## СОЛ НЕЗАМЕЩЕННЫМ КАТИОНОМ ТИОПИРИЛИЯ

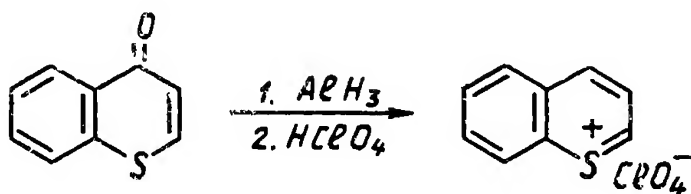
Р. Петтит [218] впервые получил соли с незамещенным катионом тиопирилия в результате расширения цикла тиофена:



Более простыми в препаративном отношении являются способы получения вышеуказанных солей на основе 1-тиациклогексан-3,5-диона [219] и тиопирона [22, 220]:



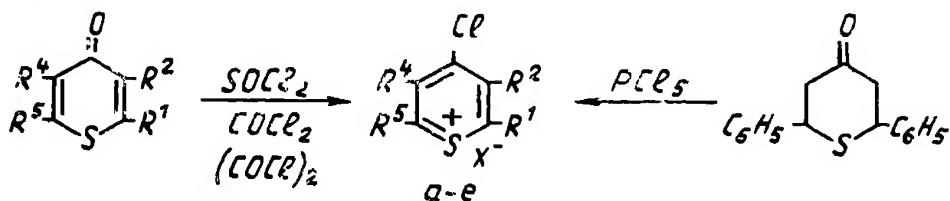
Аналогично получена соль с незамещенным катионом тioxромилия [22]:



## СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ ИЗ ТИОПИРОНОВ, ТИОПИРАНТИОНОВ, ТИАЦИКЛОГЕКСАНОНОВ

В литературе широко представлены реакции получения солей тиопирилия, их конденсированных и изоэлектронных аналогов на основе тиопиранов, тioxромонов, тиоксантонов и их изоэлектронных аналогов и изологов [22, 23, 176, 220—235].

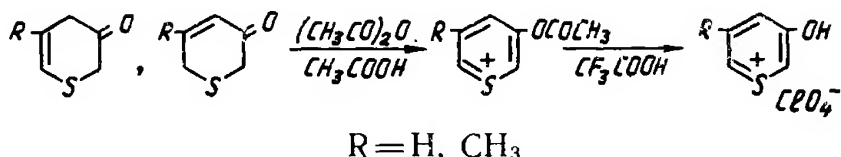
При действии на тиопираны пятихлористым фосфором, хлористым тионилем, фосгеном или оксалилхлоридом образуются 4-хлорзамещенные соли тиопирилия [220, 221]:



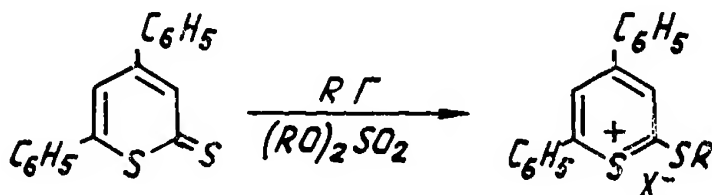
а)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ ; б)  $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{SCH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; в)  $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$ ; г)  $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,

$R^2 = \text{Cl}$ ,  $R^4 = \text{H}$ ; д)  $R^1 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ; е)  $R^1 = R^5 = \text{SCH}_3$ ,  $R^2 = R^4 = \text{CH}_3$

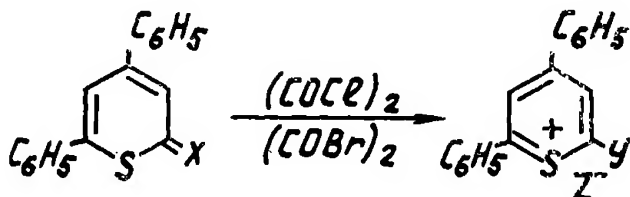
Аналогичное превращение под действием пятихлористого фосфора претерпевает 2,6-дифенил-1-тиадициклогексан-4-он, в результате образуется гексахлорфосфат 2,6-дифенил-4-хлор-тиопирилия [220, 221]. Исходными для получения солей тиопирилия могут быть 1-тиа-4,5-циклогексен-3-оны [89]:



2,6-Дифенил-2Н-тиопиран-2-тион с алкилгалогенидами или диалкилсульфатом в бензоле превращается в алкилмеркаптопирилиевые соли, выходы последних достигают 80% [256]. В среде метанола с хлорной или иодистоводородной кислотами легко образуются соответствующие перхлораты либо иодид тиопирилия.



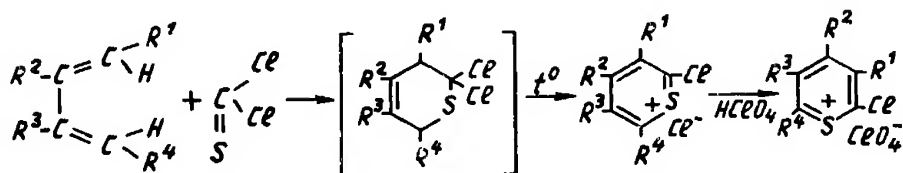
При действии галоидтионила либо оксалилгалогенида на 2Н-тиопиран-2-тионы или 2Н-тиопираноны наблюдается галоидирование с образованием солей 2-Вг- или 2-Сl-4,6-дифенил-тиопирилия [256]:

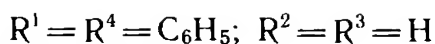


$\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{S}$ ;  $\text{Z} = \text{Y} = \text{Cl}$ ;  $\text{Y} = \text{Br}$ ,  $\text{Z} = \text{ClO}_4$ ;  $\text{Z} = \text{Y} = \text{Br}$ ;  $\text{Y} = \text{Br}$ ,  $\text{Z} = \text{J}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}$ ,  $\text{Z} = \text{ClO}_4$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}$ ,  $\text{Z} = \text{PCl}_6$

Аналогично протекает образование соли с  $\text{PCl}_5$ .

Соли, содержащие хлор в положении С-2 были получены в условиях реакции Дильса-Альдера на основе замещенного 1,3-бутадиена и тиофосгена [257]:

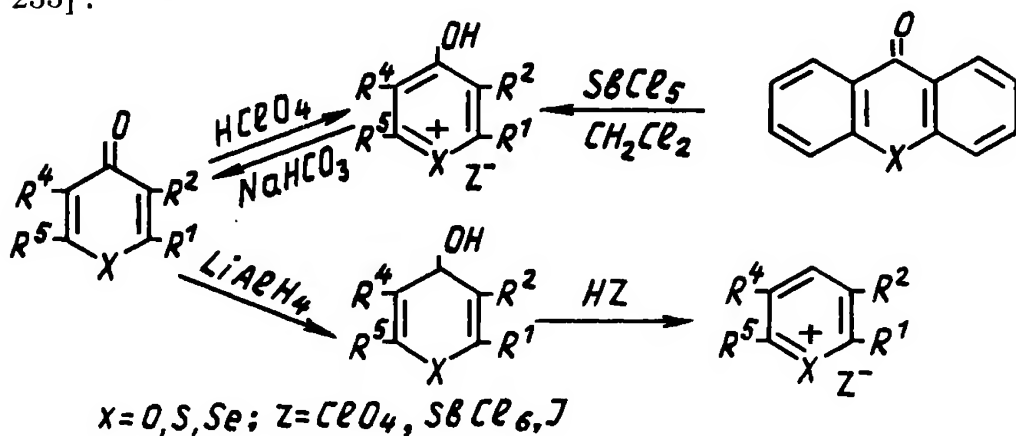




Выход соли достигает 85%.

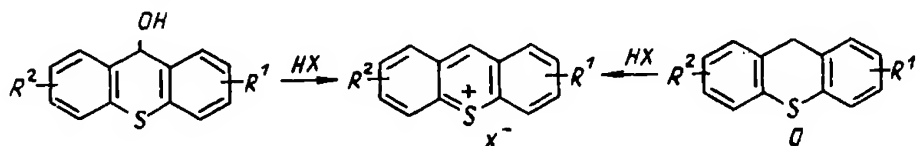
Хлориды тиопирилия обычно гигроскопичны, их выделяют и идентифицируют в виде перхлоратов, иодидов и др. стабильных солей.

При действии на тиопираны и его конденсированные и изоэлектронные аналоги кислотами образуются соли 4-гидрокси-тиопирилия, 4-гидрокситиохромилия либо тиоксантилия [233] в зависимости от структуры исходного гетеропирана [232, 233]:



Гладко превращаются в соли тиопирилия 2Н- и 4Н-тиопиранолы при действии кислот — хлорной, иодистоводородной и др. [22, 23, 222]. Аналогично получают и соли пирилия [176, 223, 225].

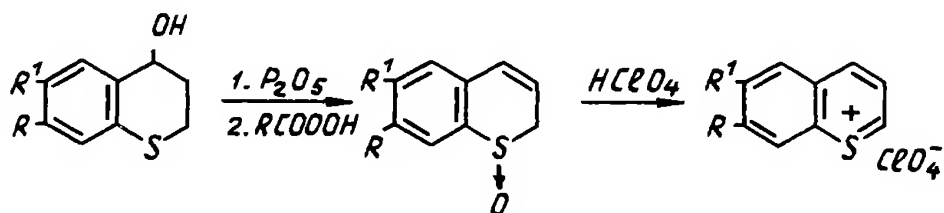
Как правило, в качестве исходных соединений для получения 2Н- и 4Н-тиопиранолов используют 2Н- и 4Н-тиопираны, которые восстанавливают гидридом алюминия, алюмогидридом лития или боргидридом натрия [22, 23, 222]. Следует заметить, что восстановление 4Н-тиопиранов протекает успешно лишь при десятикратном избытке восстановителя, что связано с образованием комплексов, как и в случае их взаимодействия с реактивами Гриньяра [231]. Аналогично были получены многочисленные соли тиоксантилия [211, 226, 229, 201].



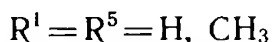
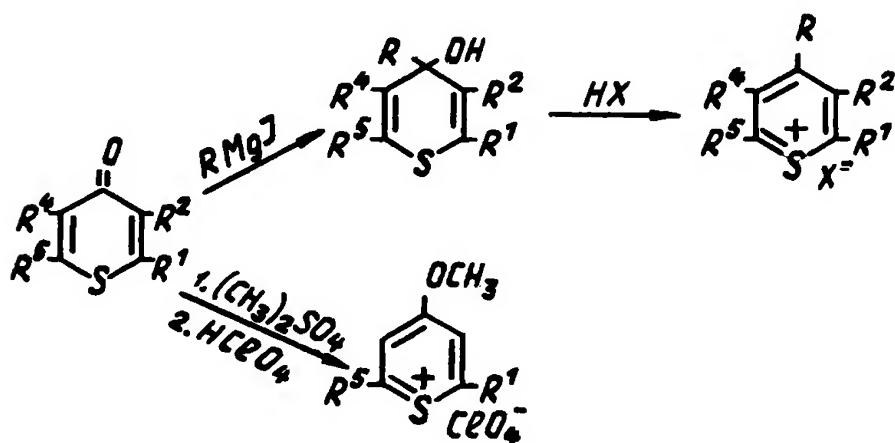
Замечено, что при действии хлористого водорода на тиоксангидрол образуется бесцветное и окрашенное хлорсодержащее соединение. Бесцветному веществу была приписана структура 9-хлортиоксантиена, а окрашенному — хлорида тиоксантилия, указанные соединения способны к взаимным превращениям [230, 228]. Сульфоксиды тиоксантенов подобно сульфок-

сидам тиохроменов при действии минеральных кислот легко превращаются в соли тиоксантилия [228].

Известен также способ получения солей тиохромилия на основе 4-гидрокситиохромана [53, 54]:



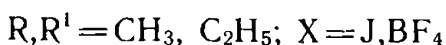
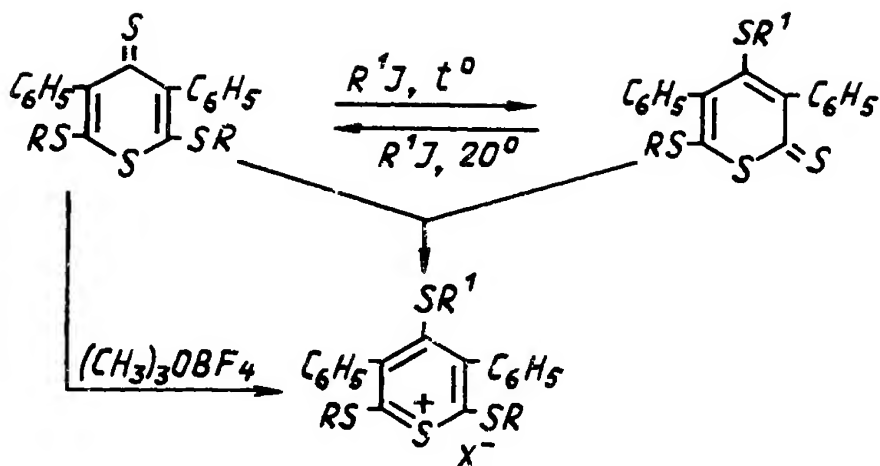
Тиопироны, тиохромоны и тиоксантоны с реактивами Гриньяра образуют соответствующие гидроксилсодержащие сульфиды, которые при действии кислот (хлорной, хлористого водорода, иодистого водорода, трифенилметилперхлората,  $\text{HBF}_4$  и др. превращаются в соли с катионами тиопирилия, тиохромилия либо тиоксантилия [201, 211]:



Аналогично получают изоэлектронные аналоги названных солей [202, 224].

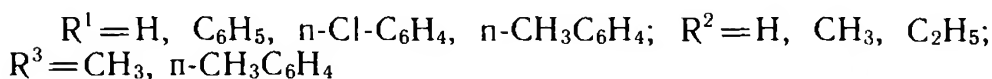
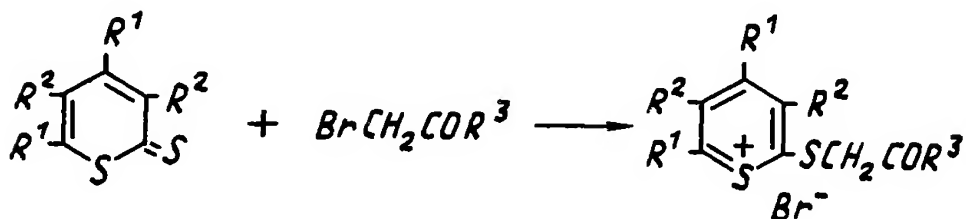
При действии на тиопироны алкилирующих реагентов — диметилсульфата и хлорной кислоты образуются соли 4-метокситиопирилия [234].

В мягких условиях с большим избытком алкилиодидов 2,4-диалкилтио-3,5-дифенил-2-(или 4)-тиопирантионы превращаются в иодиды 2,4,6-триалкилтио-3,5-дифенилтиопирилия. Аналогичное превращение имеет место и при действии на замещенный 4-тиопирантион фторборатом триметил оксония [235]:

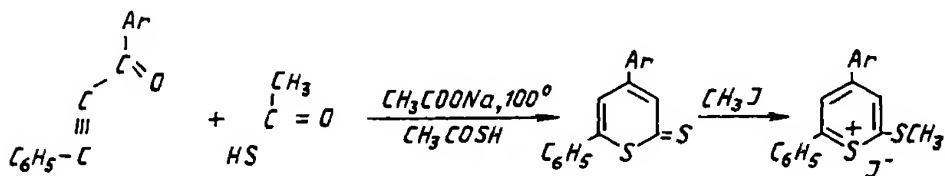


В присутствии же каталитических количеств алкилиодидов тиопирантионы изомеризуются [235].

2-Тиопирантионы при действии  $\alpha$ -бромкетонов легко превращаются в бромиды 2-ацилметилентиио-тиопирилия [236, 237]:



Тиопиран-2-тионы при алкилировании иодистым метилом дают иодиды 2-метилтио-4,6-диарилтиопирилия, способные превращаться с анилином в фенилимино-2Н-тиопираны, а с фенилгидразином в фенилгидразоны 2Н-тиопиранов [247]:

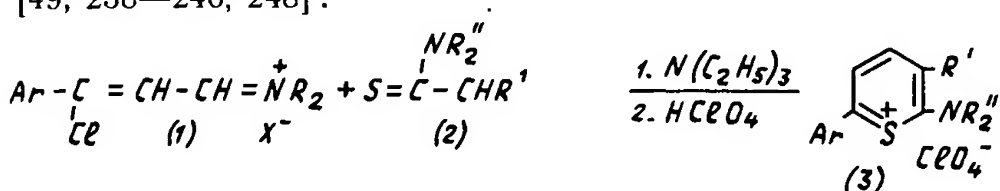


Большой вклад в химию тиопиранов, тиопирантионов и их конденсированных аналогов внесли Шёнберг [260—263] и Арндт [264, 265].



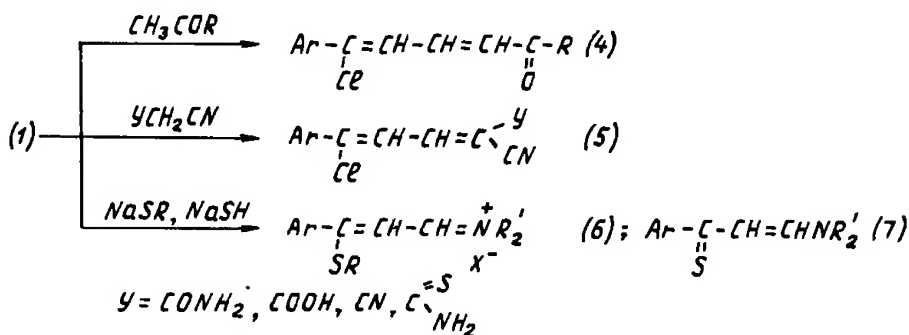
**СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ,  
СОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

Хортман разработал способ получения солей тиопирилия [49, 238, 239, 241—243], 3-азатиопирилия [49, 245, 246], пирилия [49, 240], селенопирилия [244, 248] и пиридиния [247], содержащих в положении С-2 гетероцикла амино-группу. В основе метода лежит реакция перхлоратов β-хлорвинилметиниммония (1) с тиамидами карбоновых кислот (2), протекающая в среде уксусного ангидрида под влиянием третичных аминов и последующем действии хлорной кислоты [49, 238—246, 248]:

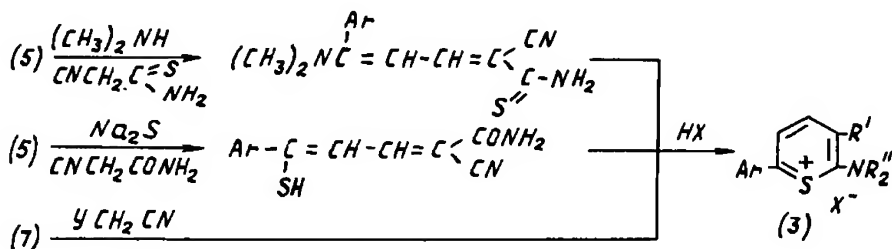


Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>—4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl—4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>—4; R<sup>1</sup> = H, арил, CN, CONH<sub>2</sub>; R = H, алкил.

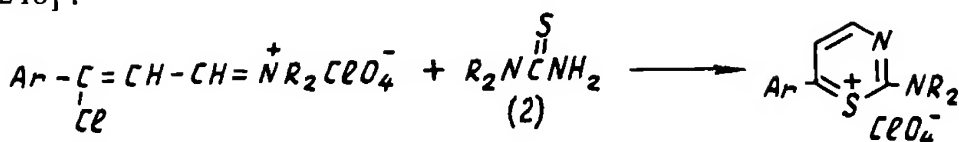
Перхлорат β-хлорвинилметиниммония (1) послужил основой для получения многочисленных производных, способных при действии соответствующих реагентов превращаться в соли тиопирилия и их изоэлектронные аналоги, содержащие в гетероцикле функциональные группы [49, 238, 239, 248]:



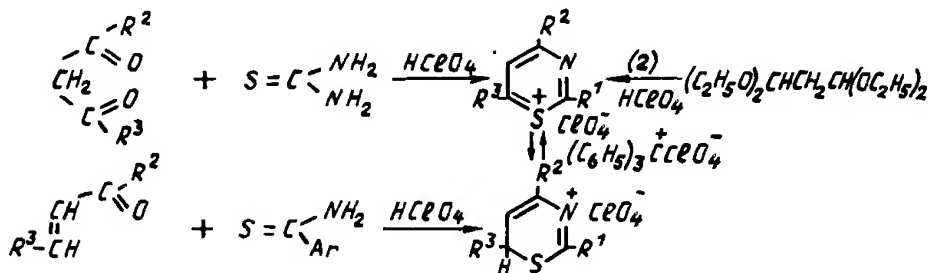
Примером превращения производных β-хлорвинилметиниммония в соли тиопирилия могут служить следующие реакции [49, 238, 239]:



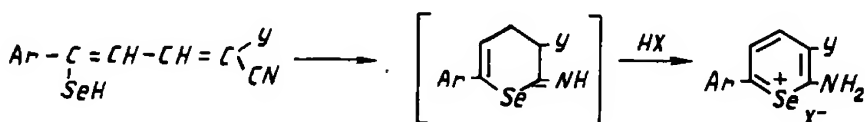
Аналогично получены соли 3-азатиопирилия [49, 239, 245, 246]:



В качестве исходных для получения солей 3-азатиопирилия могут служить также 1,3-дикетоны или 1,1,3,3-тетраэтоксипропан (ацеталь глутарового альдегида) [239]:

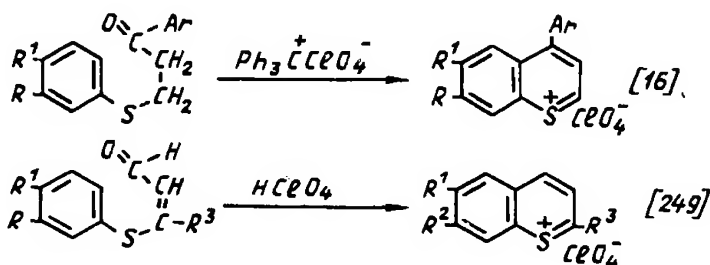


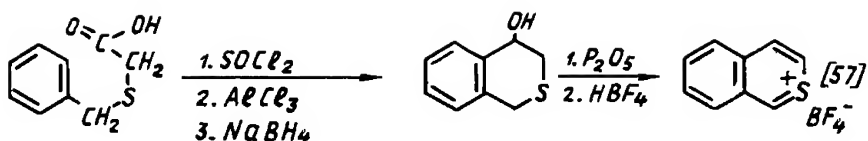
На основе перхлората β-хлорвинилметиниммония (1) по вышеприведенной схеме удалось получить и соли селенопирилия, содержащие аминогруппу в катионе [49, 244]:



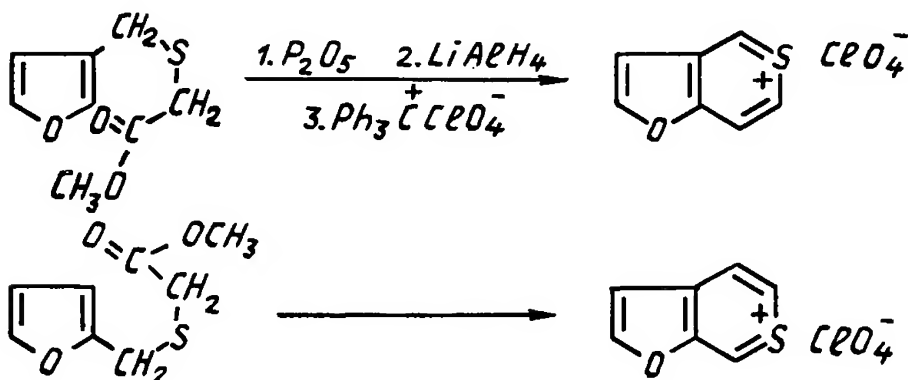
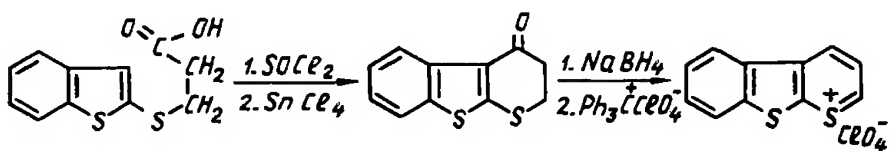
### КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Соли тioxромилия [52, 53, 54, 16, 40, 57, 219, 249, 250], нафто-тиопирилия [249], фу- [251] и тиено-тиопирилия [252, 253], дигидробензо[а]тиоксантилия [249] и др. [254, 255, 258] получают в результате внутримолекулярной карбоциклизации арилформилвинил-, арилацилвинил-, арилпропанонилсульфидов и подобных соединений, протекающей под влиянием трифенилметилперхлората либо хлорной и других кислот:

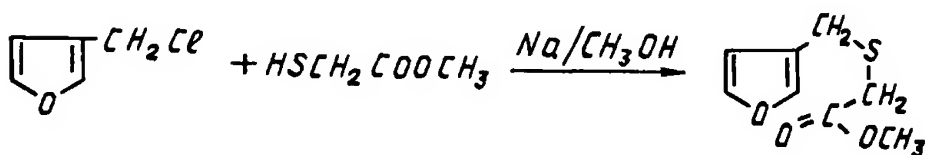




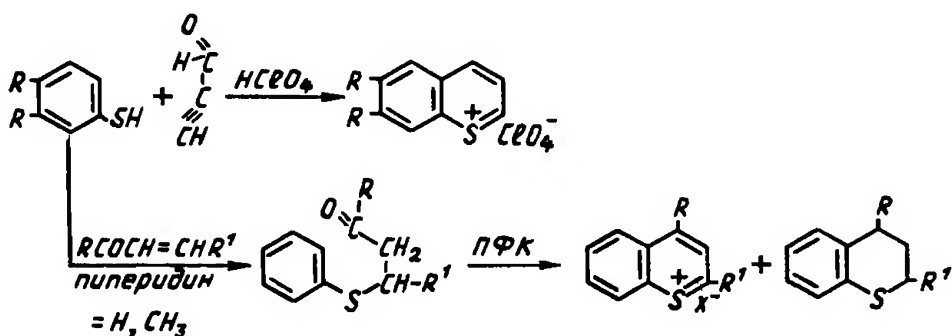
Аналогично получены соли тиено 2,3-в-, фуру 2,3-с-, фуру 3,2-с-тиопирилия и их конденсированные аналоги [251, 252]:



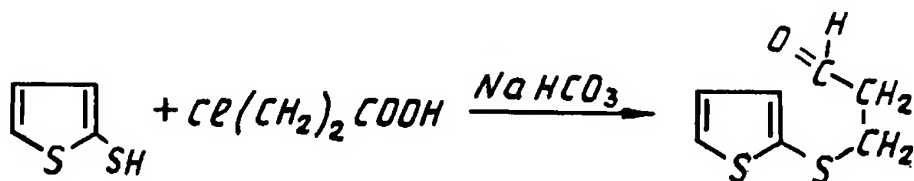
Исходные сульфиды получают обычно путем взаимодействия  $\alpha$ -хлор — либо  $\beta$ -хлорметилфуранов с эфирами  $\alpha$ -меркапто-карбоновых кислот. Примером может служить следующая реакция [251]:



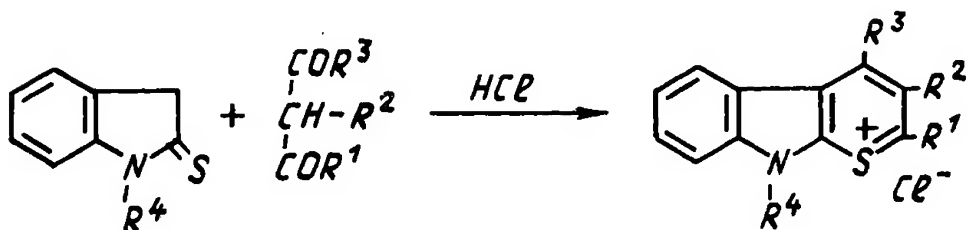
В случае синтеза солей тиохромилия использовались тио-фенолы и пропаргиловый альдегид [219] либо  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные карбонилсодержащие соединения [52]:



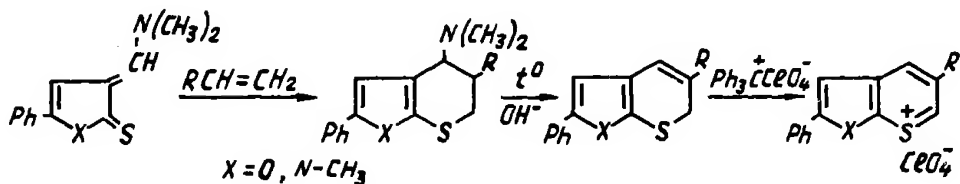
Соли тиено 2,3-в тиопирилия получают из  $\alpha$ -меркаптотиофена и  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты [258, 281]:



Соль тиено [3,2-в] тиопирилия получена при взаимодействии  $\beta$ -меркаптотиофена и ацетилацетона [253]. Последний был успешно использован и при получении перхлората индоло [2,3-в] тиопирилия [254, 259]:



Соли фуру [2,3-в] и пирроло [2,3-в] тиопирилия получены на основе 3-(диметиламинометил)-5-фенилфуран-2-тиона и 5-фенилпиррол-2-тиона, используя в качестве реагентов нитрил или метиловый эфир акриловой кислоты. Реакция проводится в неполярных растворителях в присутствии триэтиламина [255]:

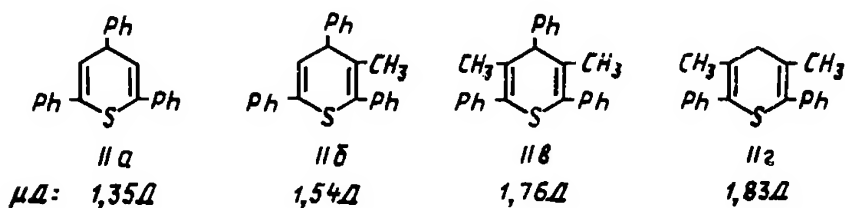


В случае соединения (1 а) взаимодействие с акрилонитрилом имеет место и в отсутствие катализатора. Возникающие фуру (пирроло) дигидротиопираны при нагревании в слабощелочном растворе отщепляют диметиламин [255], образуя под влиянием тритилперхлората соответствующие соли. Приведенные данные свидетельствуют о том, что к настоящему времени соли тиопирилия подобно солям пирилия стали доступными соединениями.

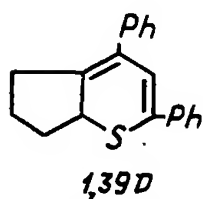
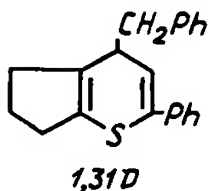
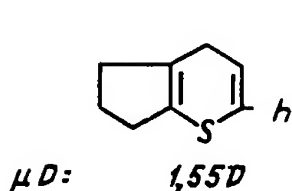
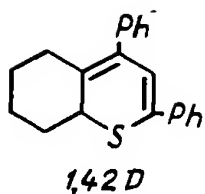
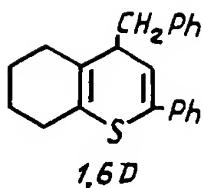
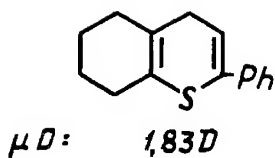
### 3. СВОЙСТВА ТИОПИРАНОВ

Простейшие, а также моноалкилзамещенные 2Н- и 4Н-тиопираны неустойчивы на воздухе и только при  $-28^{\circ}\text{C}$  в атмосфере азота сохраняются без изменений [20, 22, 32]. Введение заместителей, особенно арильных, увеличивает стабильность тиопиранового цикла. 2,4,6-Триарил-, тетра- и пентаалкиларилзамещенные тиопираны устойчивы в обычных условиях [83, 84], однако, при хранении на свету в присутствии кислорода воздуха изменяются — темнеют, «расплываются» [80], 4-Алкил-2,6-дифенилзамещенные тиопираны менее устойчивы в сравнении с 2,4,6-триарилтиопиранами [83].

Исследование физических свойств тиопиранов, в частности, определение их дипольных моментов позволило выявить некоторые структурные особенности этих соединений. Дипольный момент (ДМ) для 2,4,6-трифенил-4Н-тиопирана равен 1,35 Д [266]. При последовательной замене атомов водорода в положении С-3, а затем С-5 на  $\text{CH}_3$ — группы ДМ возрастает на 0,2 и 0,4 Д, соответственно. Если принять величины ДМ связей  $\text{C}-\text{H}$  ( $\text{Sp}^2$ ) = 0,  $\vec{\text{H}}-\text{C}$  ( $\text{Sp}^3$ ) = 0,4,  $\vec{\text{CH}}_3-\text{C}$  ( $\text{Sp}^2$ ) = 0,4, то можно показать, что вклад, вносимый в суммарный ДМ каждой группой  $\text{CH}_3$  в положении С-3 и С-5 тиопиранов II а — в, будет составлять 0,2 Д. Следовательно, изменение ДМ для тиопиранов II а-в обусловлено введением алкильных групп [266]:

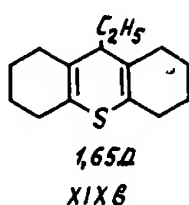
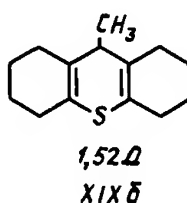
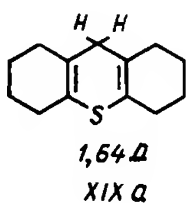
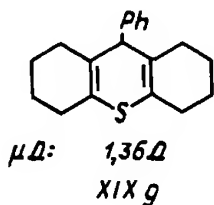


Дипольные моменты 5,6-полиметилен-4Н- и 6Н-тиопиранов варьируют в пределах 1,2—2 Д [267]. Обращает на себя внимание тот факт, что дипольные моменты 5,6-тетраметилен-4Н-тиопиранов приблизительно на 0,2—0,3 Д выше дипольных моментов соответствующих 5,6-триметилен-4Н-тиопиранов. Причиной может быть различный вклад в суммарный дипольный момент три- и тетраметиленовых заместителей. Введение в положение С-4 тиопиранового цикла бензильного заместителя приводит во всех случаях к одинаковому по величине (0,2—0,3 Д) уменьшению дипольного момента, что может быть свидетельством одинаковой геометрии гетероциклов в три- и тетраметилен-4Н-тиопиранах [267]:



ДМ для 6Н-тиопиранов меньше ДМ 4Н-тиопиранов. Причем это различие более выражено для 5,6-тетраметилен-6Н-тиопиранов ( $\Delta 0,41$  Д) в сравнении с 5,6-триметилен-6Н-тиопиранами ( $\Delta 0,14$  Д) [267].

Дипольные моменты 4R-2, 3-5, 6-бис (тетраметилен)-4Н-тиопиранов XIX находятся в пределах 1,36—1,65 Д [266]. Одинаковое значение дипольных моментов 2,4,6-трифенил-4Н-тиопирана (1,35 Д) IIa и 4-фенил-2,3,5,6-бис(тетраметилен)-4Н-тиопирана (1,36 Д) XIX д свидетельствует о том, что суммарный ДМ последнего складывается из тех же величин, что и ДМ первого, а дипольные моменты 2,3- и 5,6-тетраметиленовых групп взаимно компенсируются. Замена фенильной группы на алкильную или водород в тиопиране XIX д приводит к увеличению ДМ на  $\sim 0,3$  Д [266]:



Значения дипольных моментов сульфонов 4Н-тиопиранов изменяются в пределах 5,32—5,74 Д, что значительно выше соответствующих значений ДМ для сульфонов тетрагидротиопиранов, ДМ которых составляет 4,3—4,5 Д [268].

Квантово-химическое рассмотрение проблемы сопряжения в сульфонах позволяет сделать вывод о возможности перекрывания 3d-орбиталей серы с  $\pi$ -электронами ароматических и ненасыщенных заместителей в  $\alpha$ -положении [269]. Атом серы при таком взаимодействии выступает в роли акцептора электронов, что должно приводить к повышению ДМ для сульфонов (мезомерный момент ( $\mu_m$ ), и по-видимому, в основном за счет роста дипольного момента связей C—S. Для сульфонов 4Н-

тиопиранов  $\mu, 0,9-1,1$  Д [268], что значительно выше, чем у дифенилсульфона (в сравнении с диалкилсульфонами), для которого  $\mu, = 0,5$  Д. По-видимому, условия р-d-взаимодействия, т. е. условия перекрывания р-d-орбиталей С—S связей в сульфонах 4Н-тиопиранов стерически более благоприятны, чем в дифенилсульфоне [268]. Однако различие в ДМ сульфонов тиопиранов и тиациклогексанов может быть связано также с различием геометрии их молекул и ростом полярности связи S=O в тиопиранах.

#### СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 2Н- и 4Н-ТИОПИРАНОВ

С целью идентификации структур нам казалось полезным привести некоторые спектральные характеристики соединений, содержащих 2Н- и 4Н-тиопирановый цикл. **Электронные спектры тиопиранов** содержат две характерные полосы, положение и интенсивность максимумов которых зависит от положения двойных связей и заместителей в гетероцикле [20, 21, 26, 31, 71, 181, 266] (табл. 1). Так, в электронном спектре 2,4,6-трифенилтиопирана IIa ( $\Lambda_{\max}$  235 нм ( $\lg \epsilon 4,46$ ) и 350 нм ( $\lg \epsilon 3,25$ ) [189, 266] наблюдается bathochromный сдвиг длинноволновой полосы по сравнению с аналогичным спектром незамещенного 4Н-тиопирана ( $\Lambda_{\max}$  236—238 нм ( $\lg \epsilon 3,7$ ) и 278 нм ( $\lg \epsilon 3,4$ ) [20, 21, 26].

Следует отметить, что наибольшее влияние на положение полос в электронных спектрах 4Н-тиопиранов оказывают заместители в положениях С-3 и С-5 и в меньшей степени заместители в положении С-4 [266, 71, 189]. УФ-спектры конденсированных аналогов приведены в работах [266, 267].

Как и следовало ожидать, в электронном спектре незамещенного 2Н-тиопирана в связи с появлением сопряженной системы связей отмечается bathochromный сдвиг длинноволновой (второй) полосы поглощения по сравнению с соответствующим 4Н-тиопираном в отличие от замещенных 2Н-тиопиранов, для которых наблюдается bathochromный сдвиг первой полосы [30, 71] (табл. 1).

Для 2,4-диарил-5,6-полиметилден-6Н-тиопиранов наблюдается значительный bathochromный сдвиг длинноволновой полосы ( $\Lambda_{\max}$  252—258, 353—360 нм) в сравнение с 2,4-диарил-5,6-полиметилден-4Н-тиопиранами  $\Lambda_{\max}$  220—225, 234—237, 296—298 нм) [276].

Спектральные характеристики 2Н- и 4Н-тиохроменов приведены в обзоре [276].

В ИК-спектрах 2Н- и 4Н-тиопиранов обычно содержатся две характерные полосы поглощения С=С связей гетероцикла — 1535 и 1565  $\text{см}^{-1}$  для 2Н-тиопиранов и 1600, 1640  $\text{см}^{-1}$  для несопряженных С=С связей 4Н-тиопиранов [26, 30].

ИК-спектры 2,4,6-триарилзамещенных 4Н-тиопиранов мало отличаются по положению полос валентных колебаний С=С свя-

## Электронные спектры тиопиранов


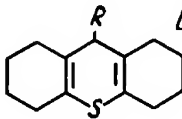

Тиопиран	$\lambda_{\text{HM}} \text{ max}$	$\lg \varepsilon$	Тиопиран	$\lambda_{\text{HM}} \text{ max}$	$\lg \varepsilon$
4Н-тиопиран [20, 21, 26]	236—238 278	3,7 3,4	2, 3, 5, 6-тетрафенил-4Н-тиопиран [266]	226 250—290	4,57 4,25
2, 4, 6-трифенил-4Н-тиопиран [26, 66, 189, 72]	234 (235) 312 (350)	4,5 (4,46) 3,4 (3,20)	2, 4, 4, 6-тетрафенил-4Н-тиопиран [266]	233 237	4,48 4,45
3-метил-2, 4, 6-трифенил-4Н-тиопиран [266]	224 310	4,2 3,3	4-метил-2, 4, 6-трифенил-4Н-тиопиран [71]	235	4,4
3, 5-диметил-2, 4, 6-трифенил-4Н-тиопиран	222 282	4,3 3,2	2Н-тиопиран [25, 30]	231 324	3,36 3,69
			3, 5-дифенил-2Н-тиопиран [270]	270 304	4,49 3,69
3, 5-диметил-2, 6-дифенил-4Н-тиопиран	220 280	4,5 3	2-метил-2, 4, 6-трифенил-2Н-тиопиран	257 347	4,32 3,57



зей (1595—1600, 1620—1640  $\text{см}^{-1}$ ) от незамещенного 4Н-тиопирана (1600, 1640  $\text{см}^{-1}$ ), что объясняется не большим влиянием заместителей на  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ . Значительное смещение полос поглощения  $\text{C}=\text{C}$  связей в коротковолновую область наблюдается в случае 9-*R*-симм-октагидротиоксантенов и их кислородных аналогов. (табл. 2). Введение заместителя в положение С-9 симм-октагидроксантиена и симм-октагидротиоксантиена приводит к некоторому смещению обеих полос в низкочастотную область. При этом введение заместителя в большей степени оказывает влияние на положение полос поглощения в ИК-спектрах 9-*R*-симм-октагидротиоксантенов, чем их кислородных аналогов [130, 137, 86]. Последние поглощают в более высокочастотной области, чем 9-*R*-симм-октагидротиоксантены [137].

Таблица 2

ИК-спектры 9*R*-симм-октагидротио- и симм-октагидроксантиенов

Соединение	<i>R</i>	$\nu \text{ C}=\text{C}$
1	2	3
		1600, 1640
 XIX	<i>R</i>	
	H	1670, 1700
	CH <sub>3</sub>	1660, 1685
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1640, 1688
	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1641, 1665
	<i>n</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1650, 1680
 XXIV	<i>R</i>	
	H	1690, 1730
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1682, 1719
	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1680, 1718
	<i>n</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1680, 1719

Расщепление частот в области валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  в спектрах симм-октагидротиоксантенов указывает на взаимодействие двойных связей в 4Н-тиопирановом цикле, обусловленное, по-видимому, участием неподеленной пары р-электронов гетероатома в сопряжении с двойными связями [137].

В ПМР-спектрах незамещенного 4Н-тиопирана наблюдаются резонансные сигналы винильных протонов при 85,5 и 5,9 м. д. (3Н,5Н и 2Н,6Н соответственно), а также сигнал

протонов 4Н при  $\delta 2,8$  м.д., в спектрах 2Н-тиопиранов отмечаются сигналы при  $\delta 5,59$  м.д. (4Н,5Н,6Н),  $5,60—5,10$  м.д. (3Н) и  $3,19—3,00$  м.д. (2Н) [25, 32].

Для 4Н-тиохроменов значение сигналов 3Н и 4Н изменяется в зависимости от природы и положения заместителей в пределах  $5,85—6,17$  м. д. и  $3,19—4,54$  м. д., соответственно, что можно объяснить различием индукционных эффектов заместителей [55, 74].

Сочетание 4Н-тиопиранового кольца с алициклом, как это имеет место в 5,6-тетраметил-4Н-тиопиранах, приводит к смещению сигнала 4Н в сильное поле по сравнению с соответствующими 5,6-триметил-4Н-тиопиранами и особенно с 4Н-тиохроменами, в то время как положение сигнала 3Н почти не меняется [272]. Для 2Н-тиохроменов сигнал протонов 2Н и 3Н меняется в зависимости от положения и природы заместителей в ароматическом гетероцикле в пределах  $3,32—4,79$  м. д. и  $5,64—6,20$ , м. д., соответственно [16, 52, 55, 60, 74, 89, 276].

ПМР — спектр симм-октагидротиоксанта XIX а содержит два мультиплетных сигнала  $1,66$  и  $1,88$  м. д., обусловленных взаимодействием протонов 2Н, 3Н, 6Н, 7Н, и 1Н, 4Н, 5Н, 8Н, и синглет двух протонов в положении С-9 при  $\delta 2,49$  м. д. Введение алкильных радикалов в положение С-9 приводит к смещению сигнала протонов 1Н, 4Н, 5Н, 8Н в область слабого поля на  $0,23$  м. д. [201], что можно объяснить их взаимодействием с заместителем. При введении в положение С-9 арила синглет протона 9Н наблюдается при  $\delta 3,3—3,35$  м. д. [130]. В ПМР-спектре тиоксанта два протона при С-9 дают синглет в еще более слабом поле при  $\delta 3,8$  м. д., что объясняется влиянием диамагнитной анизотропии арильных циклов.

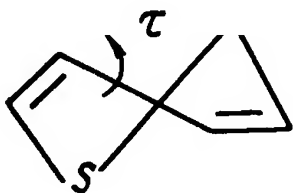
Большой интерес представляет вопрос о структуре 4Н-тиопиранового кольца. **Рентгеноструктурные исследования** свидетельствуют о том, что замещенные 4Н-тиопираны имеют конформацию уплощенной ванны. Так, по данным рентгеноструктурного анализа [138] тиопирановое кольцо 4-бензил-2,3,5,6-бис(тетраметил)-4Н-тиопирана XIX имеет конформацию уплощенной и несколько искаженной ванны, бензильный заместитель в положении С-4 имеет псевдоаксиальную ориентацию Длины связей  $S—C$  в  $=C—S—C=$   $1,772$  и  $1,748 \text{ \AA}$ , экзоциклический угол  $C—S—C$   $102,1^\circ$ , трициклическая система в целом имеет цисоидную конфигурацию [138]. В 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромене кольцо имеет конфигурацию сильно уплощенной ванны с псевдоаксиальным фенильным заместителем в положении С-4. Длины связей  $C—S$  в  $=C—S—C=$   $1,752 \text{ \AA}$ , и  $1,757 \text{ \AA}$ , экзоциклический угол  $C—S—C$   $103,3^\circ$ , фенильный заместитель в положении С-2 повернут относительно плоскости гетероцикла на  $22,4^\circ$ , что позволяет сделать вывод о возможном его сопряжении с  $\pi$ -связями

гетероцикла. Длины  $C=C$  связей в гетероцикле совпадают со стандартными их значениями [121].

Известны данные рентгеноструктурного исследования двух тетразамещенных 2Н-тиопиранов [273, 274], которые свидетельствуют о том, что в отличие от 4Н-тиопиранов 2,3,5,6-замещенные 2Н-тиопираны имеют конформацию искаженного кресла [273, 274], длины связей  $S-C$  ( $sp^3$ ) и  $S-C$  ( $sp^2$ ) составляет 1,82 Å и 1,71 Å, соответственно. Связь  $S-C$  ( $sp^2$ ) в 2Н-тиопиранах несколько короче соответствующей связи и 4Н-тиопиранах. Связи, образуемые насыщенным атомом углерода в 2Н-тиопиранах близки к стандартным [273, 274]. Среднее значение длины двойных и одинарных связей в 2Н-тиопирановом цикле составляет 1,36 Å, и 1,46 Å, соответственно [273, 274].

Значения длин связей и угла изгиба для незамещенного тиопирана, вычисленные различными квантово-химическими методами, не совпадают. Более близкими к экспериментальным являются длины связей, рассчитанные методом МЧПДП/3. Метод ППДП/БУ значительно завышает длины связей в тиопиранах [275] (табл. 4).

Квантовохимические исследования показали, что в незамещенном 4Н-тиопирановом цикле двойные связи слабо взаимодействуют через сернистый мостик. Отсутствие  $\rho\pi$ -сопряжения объясняется плохим перекрыванием орбиталей  $\pi$ -связи с  $3\rho\pi$ -АО атомов серы вследствие неплоского строения 4Н-тиопиранового цикла [275].

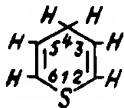
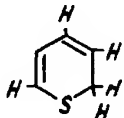
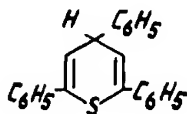
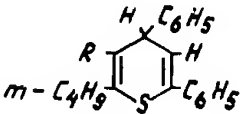
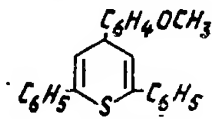
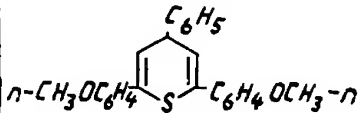
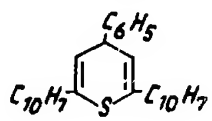
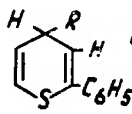


**2Н-тиопиран**



**4Н-тиопиран**

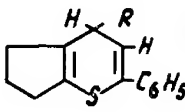
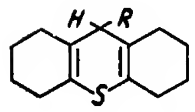
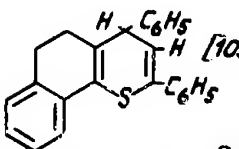
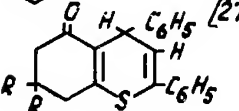
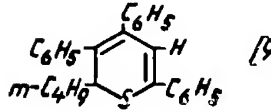
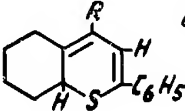
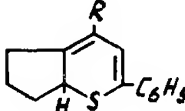
Рентгеноструктурные исследования касаются полизамещенных и конденсированных тиопиранов, а квантовохимические расчеты — незамещенных 2Н- и 4Н-тиопиранов, что, вполне возможно, и приводит к различию в оценке их структуры. Однако изучение спектров ПМР 5,6-тетра- и триметилен-4Н-тиопиранов [272] показало, что гетероцикл представляет собой искаженную ванну, причем конформационная подвижность тиопиранового кольца изменяется в зависимости от заместителя в положении С-4. Введение заместителя в С-4 5,6-тетраметилен-4Н-тиопиранов способствует стабилизации конформера с псевдоаксиальным положением за-

Соединение	δ м.д.		
	3H, 5H	4H	2H, 6H
1	2	3	4
 <span style="float: right;">[25]</span>	5,5	2,8	5,9
 <span style="float: right;">[32]</span>	5,60-5,10(3H)	5,59(4H,5H,6H)	3,19-3,0(2H)
 <span style="float: right;">[92]</span>	5,9	4,45	
 <div style="float: right;">α) R=CH<sub>3</sub> δ) R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></div>	5,78 5,69	4,41 4,06	
	5,98	4,84	
	5,88	4,45	
	6,05	4,5	
 <div style="float: right;">[272] R=H R=CH<sub>3</sub> R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> R=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></div>	5,9 5,85 5,90 5,73 5,90	2,93 2,85 2,80 3,08 3,97	

местителя, направленным к сере, что приводит к значительному возрастанию КССВ (до  $\sim 5,9 \pm 0,3$  гц, при отсутствии взаимодействия между заместителями при С-4, и С-5,  $^3J_{3,4}$  остается в пределах  $4,4 \pm 0,3$  гц) [272].

Увеличение константы спин-спиновой взаимодействия можно объяснить не только возрастанием роли конформера

замещенных 4Н- и 6Н- тиопиранов

Соединение	$\delta$ м.д.		
	3Н, 5Н	4Н	2Н, 6Н
1	2	3	4
 [90] $R=H$ 5,8 3,14 $R=C_2H_5$ 5,70 3,30 $R=CH_2C_6H_5$ 5,62 3,50 $R=C_6H_5$ 5,92 4,28			
 [130] $R=CH_3$ 2,33 $R=C_3H_7-n$ 2,36 $R=C_6H_5$ 3,38 $R=C_6H_4C_2H_5-n$ 3,35			
 [105] $R=H$ 6,03 4,63 $R=CH_3$ 6,18 4,93			
 [272] $R=H$ 6,20 5,0 $R=CH_3$ 6,18 4,93			
 [92] $R=H$ 6,25 4,62 $R=CH_3$ 6,18 4,93			
 [90, 272] $R=C_6H_5$ 6,25 4,05 $R=C_6H_4OCH_3-n$ 6,18 3,95 $R=C_6H_3(OCH_3)_2$ 6,23 3,97			
 $R=H$ 6,70 4,03 $R=CH_2C_6H_5$ 6,63 3,96			

с псевдоаксальным заместителем, но и изменением угла между нодальными плоскостями двойных связей гетероцикла. Выше приведенные результаты рентгеноструктурного анализа [121, 138] показывают, что в зависимости от числа и природы заместителей в гетероцикле этот угол изменяется, а в фрагменте  $-C-S-C-$  ванна «выпла-

Вычисленные значения длин связей ( $\text{\AA}^\circ$ ), угла изгиба  $\varphi$  4Н-тиопирана и угла кручения  $\tau$  связи  $\text{C} (sp^2) - \text{C} (sp^2)$  в 2Н-тиопиранах [275]

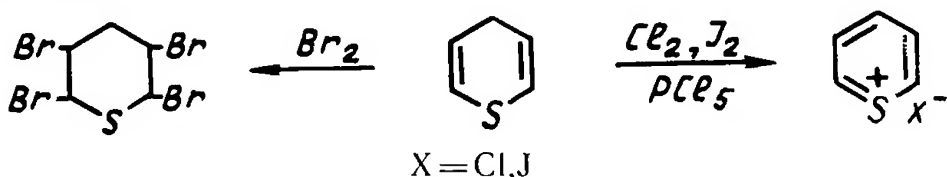
Связи	4Н-Тиопиран			2Н-Тиопиран		
	Предполож.	ппдп/бу	мчпдп/з	Предполож.	ппдп/бу	мчпдп/з
R [S—C ( $sp^2$ )]	1,78	1,969	1,743	1,75	1,949	1,734
R [S—C ( $sp^3$ )]	—	—	—	1,82	1,981	1,786
R [C ( $sp^2$ )=C ( $sp^2$ )]	1,35	1,401	1,332	1,36	1,400	1,344
R [C ( $sp^2$ )—C ( $sp^2$ )]	—	—	—	1,46	1,529	1,466
R [C ( $sp^2$ )—C ( $sp^3$ )]	1,51	1,543	1,500	1,52	1,545	1,481
$\varphi$	1,425	180	180	—	—	—
$\tau$	—	—	—	18,1	0	0

щивается», что может привести к взаимодействию  $p$ -электронов серы с  $\pi$ -электронами  $\text{C}=\text{C}$  связей. Однако, эти выводы не коррелируют с данными квантовохимических расчетов [275]. Следует подчеркнуть, что ПМР-данные касаются состояния молекул в растворе. Рентгеноструктурный анализ оценивает ее состояние в кристаллическом состоянии, а квантовохимические расчеты касаются только незамещенного тиопиранового цикла.

### СОЛЕОБРАЗОВАНИЕ ТИОПИРАНОВ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

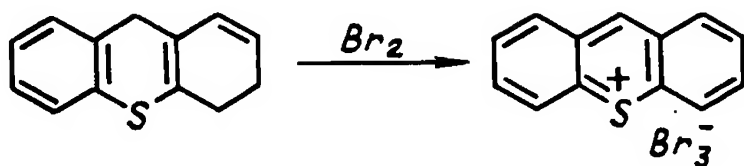
Одним из важных и наиболее характерных свойств тиопиранов является их способность в обычных условиях превращаться в соли тиопирилия при действии кислот и других реагентов.

Так, простейший тиопиран образует галогениды тиопирилия при насыщении его раствора в хлороформе хлором при  $-40^\circ$  или при действии иода в водноацетоновом растворе, бром в подобных условиях присоединяется по двойным связям. Соль возникает и при действии пентахлорида фосфора [22, 23, 202]:

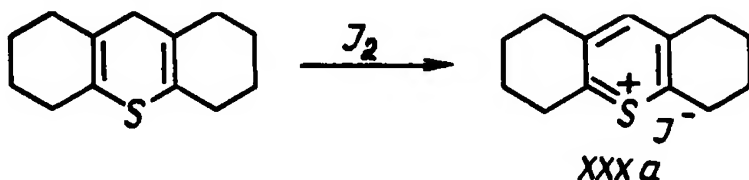


Следует заметить, что конденсированный аналог тиопирана — тиоксантен при действии брома в растворе четы-

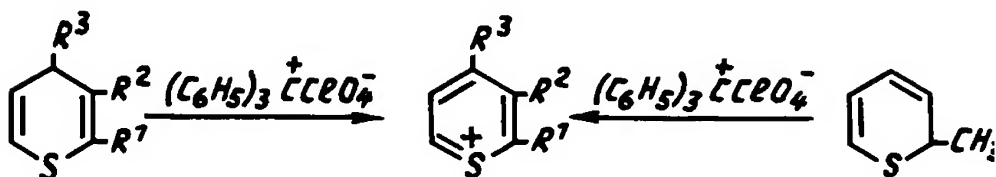
рехлористого углерода превращается в пербромид тиоксантилия [277]:



Симм-октагидротиоксантен с иодом образует иодид симм-октагидротиоксантилия XXX а [184]:

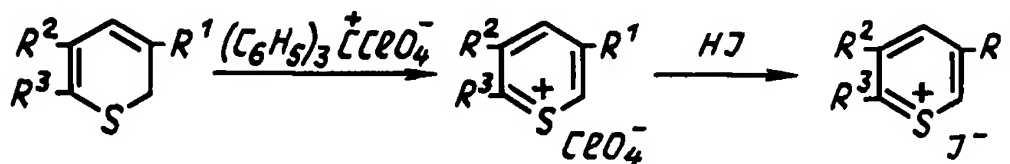


При действии на 4Н-тиопираны трифенилметилперхлоратом имеет место количественное их превращение в перхлораты тиопирилия [23, 27]:



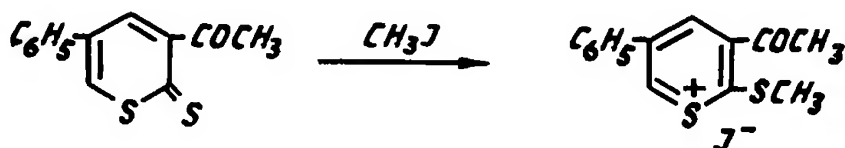
$R^1 = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $R^2 = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $R^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$

2Н-Тиопираны, содержащие функциональные группы в гетероцикле, с трифенилметилперхлоратом образуют соответствующие перхлораты тиопирилия, представляющие значительный интерес в научном и прикладном отношении [40, 43]:

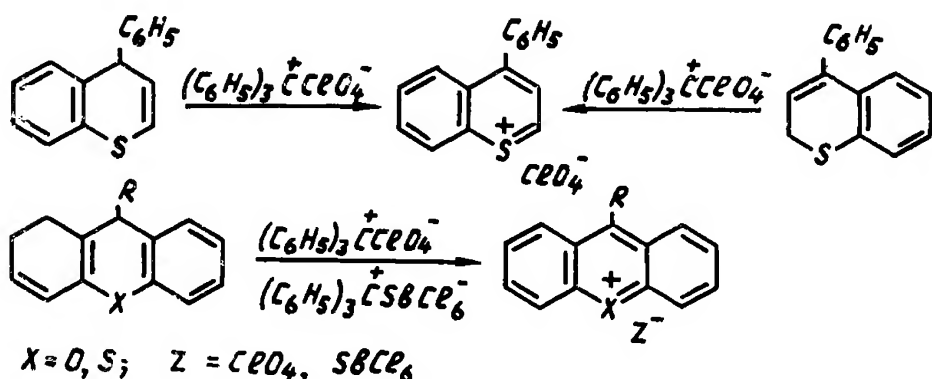


$R^1 = \text{CHO}, \text{COCH}_3, \text{CONH}_2, \text{Cl}$ ;  $R^2 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R^3 = \text{CH}_3, \text{n-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

Иодиды тиопирилия с функциональными группами в катионе возникают в результате реакции тиопирантионов с иодистым метилом [41]:



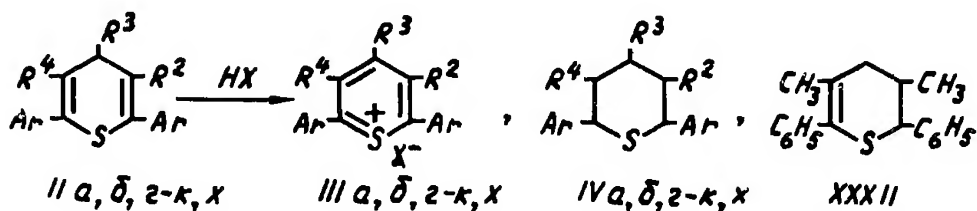
Легко взаимодействуют с трифенилметилперхлоратом изоэлектронные и конденсированные аналоги тиопиранов [23, 40, 74, 276, 278—282]:



Гладко протекает солеобразование тиопиранов при использовании в качестве реагентов гексахлорантимоната трифенилметила [278] и трет-бутилхлорида [167]. Карбокатионы названных реагентов, выступая акцепторами гидрид-иона, окисляют тиопираны до соответствующих солей, восстанавливаясь до углеводородов — трифенилметана и изобутана наряду с тем, триметилперхлорат является сильным дегидрирующим средством, превращая тиациклогексаны в соли тиопирилия [11].

### ОТНОШЕНИЕ ТИОПИРАНОВ К КИСЛОТАМ

При действии протонных кислот тиопираны способны диспропорционироваться, образуя соли тиопирилия и тиациклогексаны либо дигидротиопираны в зависимости от их строения и природы кислоты [93, 95, 136, 198, 200, 285—287]:

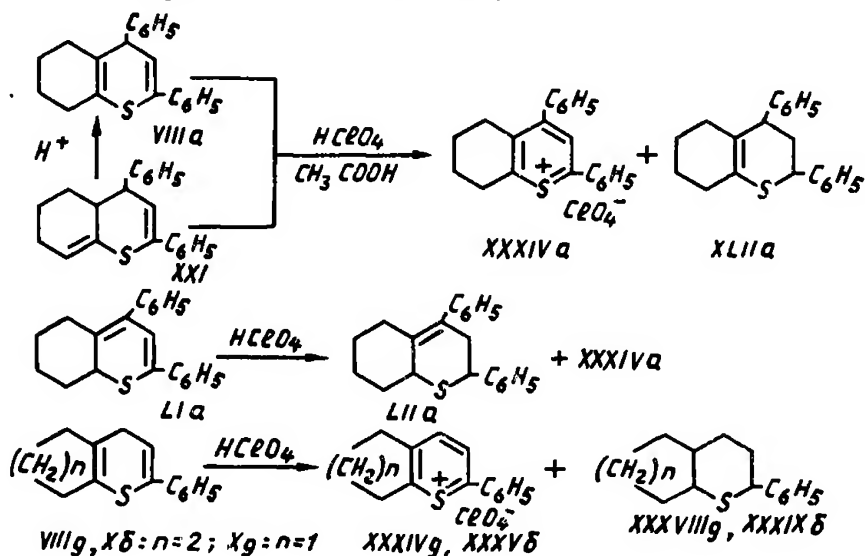


а)  $Ar = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ; б)  $Ar = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^4 = H$ ; в)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^4 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ; г)  $Ar =$  тие- нил,  $R^3 = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ; е)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R^3 = C_6H_4-OCH_3-$  — п,  $R^2 = R^4 = H$ ; ж)  $Ar = C_6H_4-OCH_3-$  — п,  $R^3 = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ; з)  $Ar = 2-C_{10}H_7$ ,  $R^3 = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ; и)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = H$ ; к)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ; л)  $Ar = R^3 = C_6H_4-OCH_3-$  — п,  $R^2 = R^4 = H$ ; X = Cl, Br,  $ClO_4$ ,  $CF_3COO$ ,  $BF_4$ ,  $FeCl_4$



Ди- и тризамещенные 4Н-тиопираны II а, д, е, ж, и, к, х диспропорционируются в среде уксусной кислоты при действии протонных кислот (HCl, HBr, HClO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>COOH), а также при действии хлорида железа в присутствии соляной кислоты или эфирата трехфтористого бора в указанном растворителе и других кислот [93, 95, 136]. Дизамещенные и содержащие электронодонорные заместители тризамещенные 4Н-тиопираны II е, ж, и, к, х диспропорционируются под влиянием вышеприведенных протонных кислот даже в среде метанола. Тетразамещенный тиопиран II г диспропорционируется при действии HCl, HClO<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub>O (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> в среде уксусной кислоты, образуя соответствующую соль III г и дигидротиопиран XXXII [198] и только при действии трифторуксусной кислоты, используемой в качестве среды и реагента, имеет место полное диспропорционирование до трифторацетата тиопирилия III г и тиациклогексана IV г [200]. Аналогично трифторуксусной кислоте действует бромистый водород в уксусной кислоте, превращая тиопиран II г в соль III г и тиациклогексан IV г [198]. Следует заметить, что кислотность бромистого водорода в неводных растворах на два порядка выше, чем у хлористого водорода.

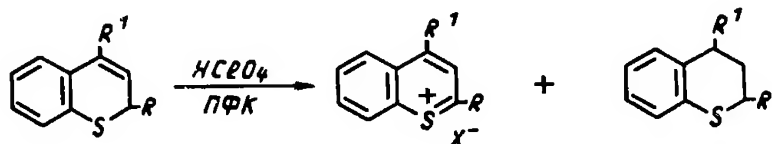
2-Фенил-5, 6-полиметилен-4Н-тиопираны VIII д, X б при взаимодействии с хлорной кислотой претерпевают полное диспропорционирование, тогда как тиопираны VIII а, XXI, LI, содержащие в С-4 арил, в аналогичных условиях дают соответствующие дигидротиопираны XLII, LII а и соль XXIV а [93, 95, 121, 199, 288]:



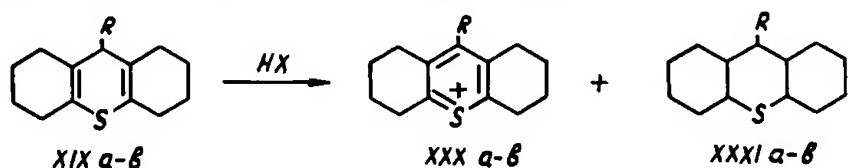
И только при использовании CF<sub>3</sub>COOH в качестве среды и реагента соединения VIII а, XXI, LI образуют соль XXXIV а и 2, 4-дифенилтиадекалин XXXVIII а [288].

Тилак [52, 63, 68, 74, 75, 290] на примере реакции

2Н-тиохроменов впервые показал их способность при действии полифосфорной и хлорной кислот диспропорционироваться за счет межмолекулярного переноса гидрид-иона, в результате чего имеет место образование солей тioxхромилия и тioxхроманов:

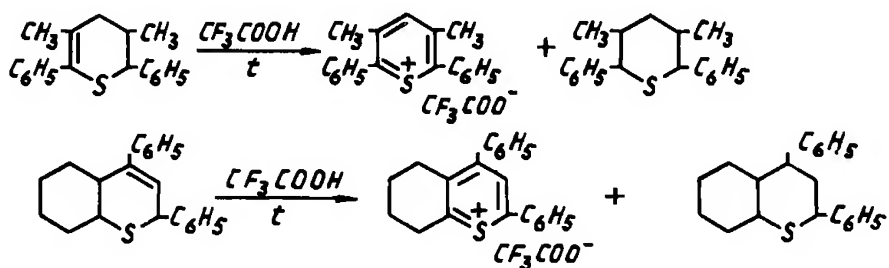


9R-Симм-октагидротиоксантены XIX претерпевают полное диспропорционирование при действии кислот:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$  и других. Однако, под влиянием хлористого водорода в среде уксусной кислоты диспропорционируются только 9-алкилзамещенные симм-октагидротиоксантены XIX а — в, тогда как 9-арилзамещенные в аналогичных условиях изменений не претерпевают [76, 78, 85, 130, 131, 285, 286]:



а)  $\text{R}=\text{H}$ , б)  $\text{R}=\text{CH}_3$ , в)  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{FeCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$

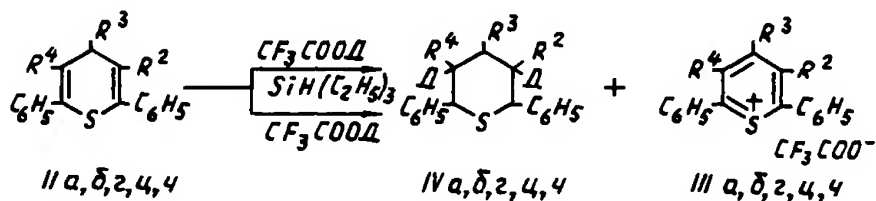
В ряде случаев наблюдается образование дигидротиопиранов, способных при действии трифторуксусной кислоты диспропорционироваться [289, 293]:



Это дает основание сделать предположение относительно того, что процесс диспропорционирования тиопиранов протекает ступенчато.

Акцепторами гидрид-ионов являются карбкатионы, возникающие при протонировании тиопиранов; в результате имеет место межмолекулярный перенос гидрид-ионов и образование соли и дигидротиопиранов с последующим полным насыщением тиопиранового цикла. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что образование тиациклогексанов при диспропорционировании тиопиранов протекает по типу реакции ионного гидрирования

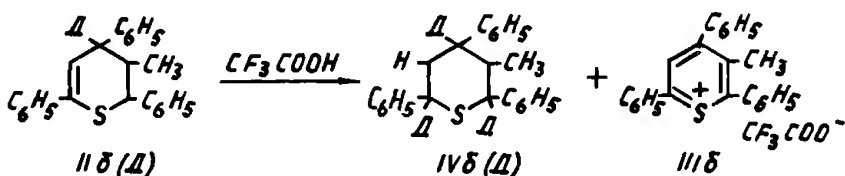
Способность тиопиранов подвергаться ионному гидрированию при действии  $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  была показана в ряде работ, причем возникающие насыщенные сульфиды были идентичны изомерам, полученным при диспропорционировании 4Н-тиопиранов [294, 295]. Применение в качестве протонирующего реагента  $\text{CF}_3\text{COOD}$  позволило определить место протонирования 4Н-тиопирановых циклов. При этом оказалось, что образуются 3,5-дидейтерированные тиациклогексаны, аналогичные возникающим при ионном гидрировании  $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [284, 294, 295]:



а)  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$ ; б)  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ ;  
 в)  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ ; г)  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ; у)  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ ; ч)  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$

Как при ионном гидрировании, так и при диспропорционировании замещенных 4Н-тиопиранов II а, б, г, у, ч возникает один и тот же изомер насыщенного сульфида IV а, б, г, у, ч, отличающийся определенной конформационной жесткостью, молекула которого имеет закрепленную конформацию кресла с экваториальным положением фенильных групп при С-2 и С-6 и аксиальной ориентацией метильных при С-3, С-5. Рентгеноструктурный анализ показал, что в кристаллическом состоянии молекула тетразамещенного тиациклогексана IV г имеет конформацию с экваториальными арилами и аксиальными метильными группами [294, 295]

Межмолекулярный гидридный перенос и образование при протонировании карбкатионов в С-2 и С-6 подтверждается экспериментально. Установлено, что при взаимодействии 4-дейтерий-3-метил-2,4,6-трифенил-4Н-тиопирана II б (Д) с трифторуксусной кислотой продуктами реакции является соль III б ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}$ ) и 2,4,6-тридейтерий-3-метил-2, 4, 6-трифенилтиациклогексан IV б (Д) [294, 295]:

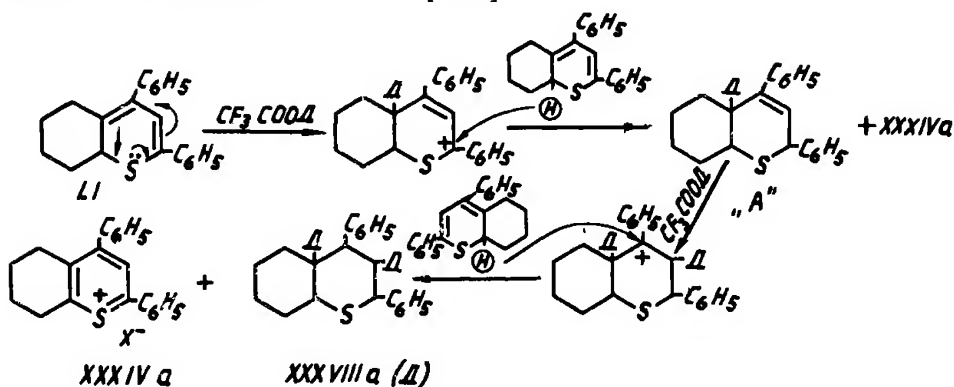


Выше отмечалось, что при изомерных конденсированных сульфида [с 4Н-, 6Н-тиопирановыми циклами VIII а, LI и с экзоциклической двойной связью XXI] с трифторуксусной

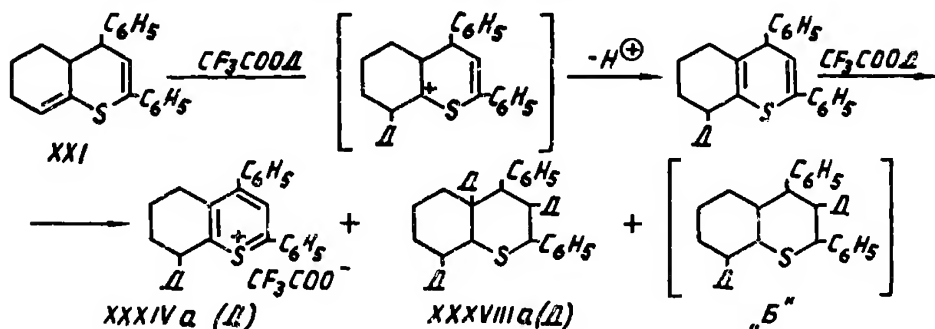
кислотой образуют соль ХХХIVа и один и тот же 2,4-дифенилтиадекалин ХХХVIIIа [288]. Изучение реакций указанных изомеров с дейтеротрифторуксусной кислотой показало, что 5,6-тетраметил-4Н- и 6Н-тиопиран VIIа, LI образуют трифторацетат ХХIVа и 3Д-, 9Д-2,4-дифенилтиадекалин ХХХVIIIа [288], что подтверждает общую схему диспропорционирования и дает представление о характере промежуточных карбкатионов [288].



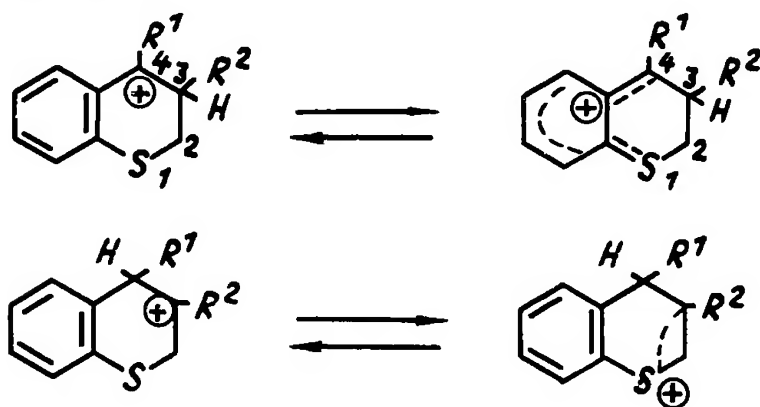
Образование сульфида ХХХVIII а из тетрагидро-6Н-тиохромена LI служит доказательством механизма его диспропорционирования через 5-Д-2,4-дифенил-5,6-тетраметил-2Н-тиопиран «А», возникающий при восстановлении диеновой системы связей в положении — 1,4 [288]:



Сульфид ХХI при взаимодействии с  $\text{CF}_3\text{COOD}$  первоначально изомеризуется в тетрагидро-4Н-тиохромен VIII а (Д), который далее диспропорционируется, образуя дейтерированную соль ХХХIVа (8Д) и 2,4-дифенил-3Д-, 8Д-, 9Д-тиадекалин ХХХVIII а. Последние были выделены и охарактеризованы. Наряду с тем, в составе продуктов реакции содержится насыщенный сульфид, которому предположительно приписана структура «Б» [288, 289]:

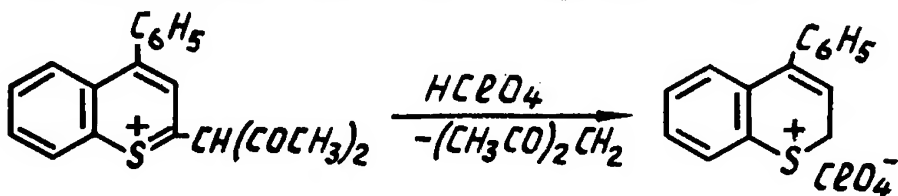


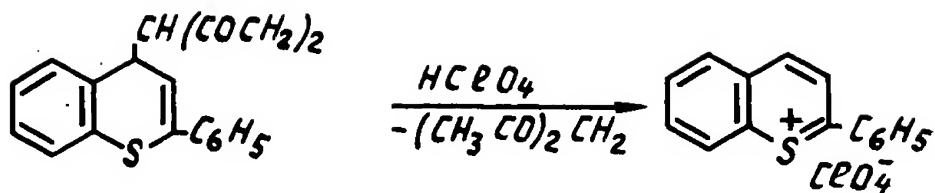
Тилак [52, 63, 65, 68, 75, 290, 289] показал, что 2Н-тиохромены с дейтерополифосфорной кислотой протонируются в положение С-3 с образованием карбкатиона по С-4, который стабилизируется за счет переноса гидрид-иона из положения С-2 второй молекулы [63, 289]. Изучение устойчивости карбкатионов в С-3 и С-4, полученных из соответствующих карбинолов тioxромана при электронном ударе, показало, что С-4-карбкатион в два раза стабильнее С-3-карбкатиона [289]. В то же время карбониевый ион С-3, возникающий из тioxромана, стабилизирован за счет взаимодействия через пространство с *d*-орбиталями атома серы. Авторы допускают участие в диспропорционировании как С-4, так и С-3-карбониевых ионов [289]:



Гидридный перенос при диспропорционировании 3,4-диметил-2Н-тиохромана протекает стереонаправленно и приводит в основном к цис-3,4-диметил-тиохроману (85%), транс-изомер присутствует в смеси в количестве (~15%).

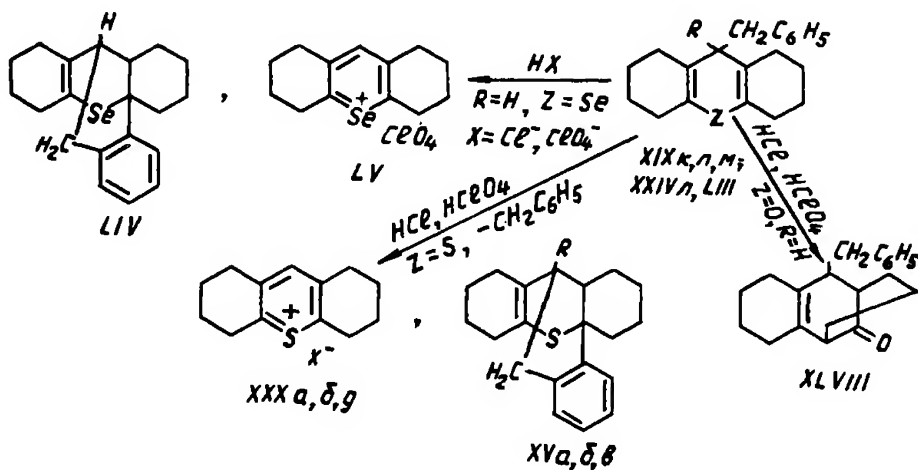
Глубина диспропорционирования 2Н-тиохроменов зависит от стерических и электронных особенностей заместителя при С-4 [290]. Для 4-фенил- или 4-тиенилзамещенных 2Н-тиохроменов наблюдаются более высокие выходы перхлоратов тioxхромилия (42—43%) [58], при введении в положение С-4 алкильных групп ( $\text{CH}_3$ , *i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) выходы перхлоратов падают до 20—25%, наличие *t*-бутильной группы при С-4 исключает диспропорционирование, и образования перхлората не наблюдается. Заместители — фенил-, тиенил и метил в С-2 не оказывают влияния на диспропорционирование [58]. Тioxхромены, содержащие в С-2 или С-4 ацетилацетонильную группу, при действии хлорной кислоты отщепляют последнюю, образуя только соли тioxхромилия [53]:



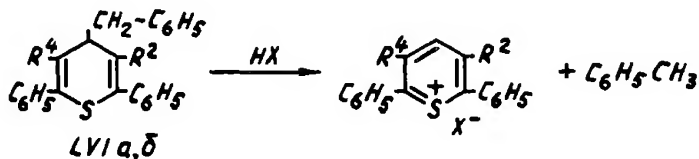


В ряде случаев под влиянием кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) наблюдалось элиминирование бензильной группы из положения С-4 4Н-тиопиранового кольца [284], из положения С-9 симм-октагидроселеноксанта и частичное элиминирование бензильной группы и изомеризация в случае 9-бензил-9R-симм-октагидротииоксанта [138]. При действии хлористого водорода последние только изомеризуются, образуя соединения XVI а — в [138].

9-Бензил-симм-октагидроселеноксантен при действии хлорной кислоты элиминирует бензильную группу, а с хлористым водородом, аналогично 9-R-9-бензил-симм-октагидротииоксантенам XIX к — м, изомеризуется в соединение LIV [296]. 9-Бензил-симм-октагидроксантен изомеризуется в  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельный трициклический кетон [296].

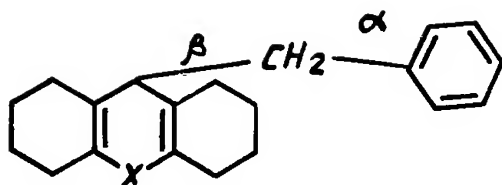


Бензильная группа сульфида LVI ( $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ ) сохраняется при действии хлорной кислоты в атмосфере гелия, а в обычных условиях (на воздухе) элиминирует [284]:



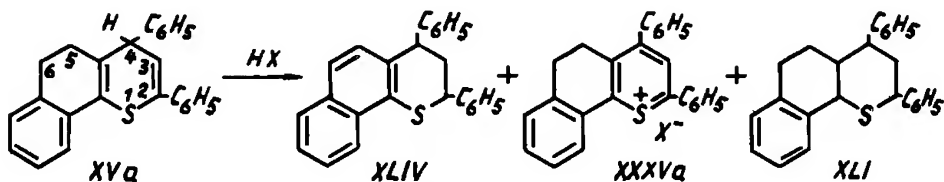
а)  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ , б)  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$

Элиминирование бензильной группы можно объяснить разрыхленностью  $\beta$ -связи бензильного заместителя и двойных связей тиопиранового кольца:



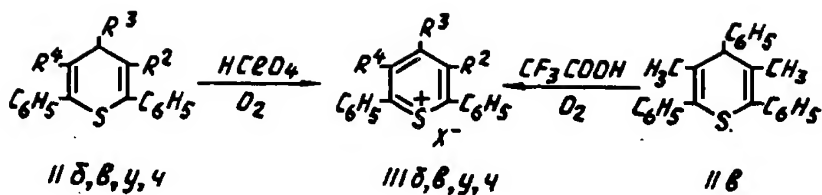
Изомеризация 9-*R*-9-бензил-симм-октагидротио и 9-бензилселеноксантенов является результатом внутримолекулярной стабилизации карбкатиона, возникающего при протонировании  $\pi$ -связей гетероцикла за счет его электрофильного взаимодействия с фенильной группой. Изомеризация 9-бензил-симм-октагидроксантиена XXIV, л в кетон XLVIII протекает в результате легкой рециклизации пиранового кольца под влиянием протонных кислот.

Наряду с «классическим» известны случаи диспропорционирования иного характера, например, при действии на 2,4-дифенил-7,8-бензо-5,6-дигидро-4Н-тиохромен XVa, хлорной или трифторуксусной кислот наблюдается ароматизация алицикла. Видимо, в этом случае гидридный перенос возможен из положения С-5 или С-6 бензогидро-тиохромена XVa [106, 283]



Причиной такого диспропорционирования является, видимо, подвижность атомов водорода метиленовых групп в С-5 и С-6 алицикла, обусловленная  $\pi$ -связями гетероцикла и ароматического кольца [106, 283].

Необычным оказалось и отношение полизамещенных 4Н-тиопиранов II б, в, у, ч к хлорной кислоте, а тиопирана II в к хлорной и трифторуксусной кислотам. Первые — с хлорной кислотой количественно образуют соли тиопирилия, а при действии трифторуксусной кислоты диспропорционируются. Тиопиран IIв с хлорной и трифторуксусной кислотами в обычных условиях количественно превращается в соль 2,4,6-трифенил-3,5-диметилтиопирилия IIв, а в атмосфере гелия вообще не взаимодействует с названными кислотами. Тогда как сульфиды II б, у, ч диспропорционируются при действии  $\text{CF}_3\text{COOH}$  независимо от условий, а с хлорной кислотой в атмосфере гелия также не взаимодействуют [284, 294, 295, 297]:

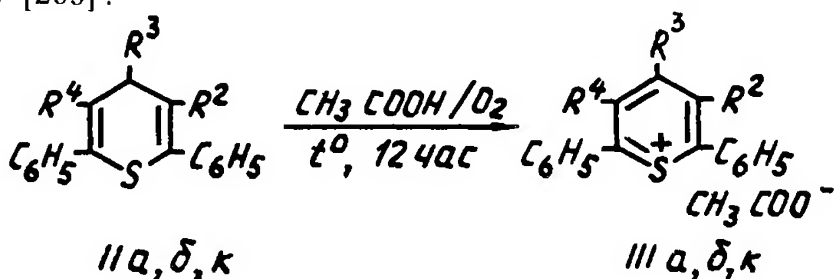


б)  $R^3 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^4 = H$ ; в)  $R^2 = R^4 = CH_3$ ,  $R^3 = C_6H_5$ ; y)  $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$ ; ч)  $R^2 = R^4 = CH_3$ ,  $R^3 = C_2H_5$ ;  $X = ClO_4$ ,  $CF_3COO$

Эти факты свидетельствуют о том, что солеобразование тиопиранов с кислотами протекает по двум механизмам: 1) диспропорционирование, при котором акцепторами гидрид-иона выступают карбкатионы, возникающие при протонировании  $\pi$ -связей гетероцикла, и сопровождается межмолекулярным переносом гидрид-иона; 2) солеобразование с участием кислорода воздуха [18, 294, 295, 297]. Следует подчеркнуть, что на характер превращения оказывает влияние структура тиопиранов и природа протонной кислоты. Ди- и тризамещенные тиопираны при действии хлорной, трифторуксусной и других кислот диспропорционируются: тетра- и пентазамещенные тиопираны с хлорной кислотой количественно при участии кислорода воздуха превращаются в соответствующие соли тиопирилия [18, 294, 295, 297], тогда как те же пентазамещенные тиопираны за исключением тиопирана II-в с трифторуксусной кислотой диспропорционируются [297]. Можно полагать, что чем выше стабильность карбкатиона в данных условиях, тем более вероятны межмолекулярные гидридные переносы, обуславливающие диспропорционирование.

Следует заметить, что процесс количественного превращения тиопиранов в соли конкурирует с диспропорционированием в разбавленных растворах. Так, симм-октагидротиоксантен XIXa диспропорционируется при насыщении хлористым водородом его концентрированных растворов в уксусной кислоте и превращается только в соль в разбавленных растворах ( $10^{-4}$  м) с теми же реагентами.

При повышенной температуре солеобразование протекает и при действии уксусной кислоты. Так, при кипячении уксусных растворов тиопиранов II а, б, к образуются ацетаты тиопирилия III а, б, в, [298] вместо ожидаемых 2H-тиопиранов [299]:



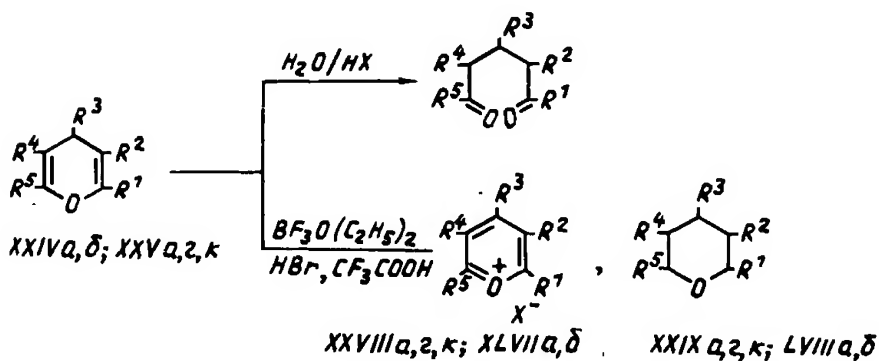


- а)  $R^3 = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ; б)  $R^3 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^4 = H$ ;  
в)  $R^3 = C_6H_5$ ;  $R^2 = R^4 = CH_3$

Возможно, что кислород воздуха и в этих условиях способствует окислительному дегидрированию по механизму, предложенному в сообщении [300].

Пираны менее устойчивы в сравнении с тиопиранами. Так, в водных растворах кислот последние превращаются в 1,5-дикетоны [80, 81]. В безводных растворах с кислотами пираны и их конденсированные аналоги превращаются в соли пирилия и их соответствующие аналоги [80, 77, 78, 130, 181—183, 301, 302].

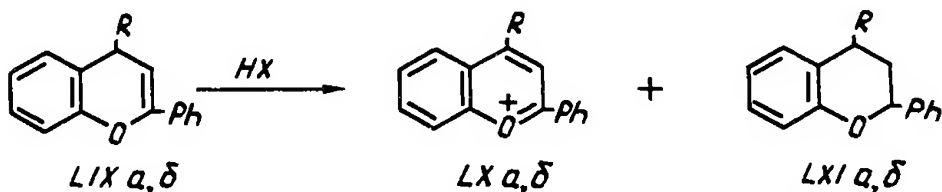
В ряде работ показана их способность диспропорционироваться [17, 130, 181, 183, 301, 302] при действии эфирата трехфтористого бора [130, 181, 183, 292], бромистого водорода [181] и трифторуксусной кислоты [30, 292]:



XXV, XXVIII, XXIX: а)  $R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ;  
г)  $R^1 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^4 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ; к)  $R^1 = R^5 = C_6H_5$ ,  
 $R^3 = CH_3$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ;

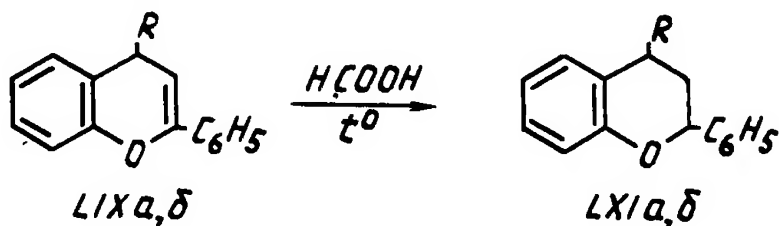
XXIV, XLVII, LVIII: а)  $R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = (CH_2)_4$ ,  $R^3 = H$ ;  
б)  $R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = (CH_2)_4$ ,  $R^3 = CH_3$ ;  $X = BF_4$ ,  $Br$ ,  $CF_3COO$ .

Более устойчивыми в сравнении с пиранами являются их конденсированные аналоги — хромены, ксантены. Б. Тилак [302] впервые установил способность хромена диспропорционироваться при действии кислот. В кислых средах под влиянием  $HClO_4$  и  $CF_3COOH$  диспропорционируются флаваны. Так, 4-фенил-4Н-флаван LIX б образует соль 4-фенилфлавилия LX б и 4-фенилфлаван LXI б в соотношении 1:1 [301]:

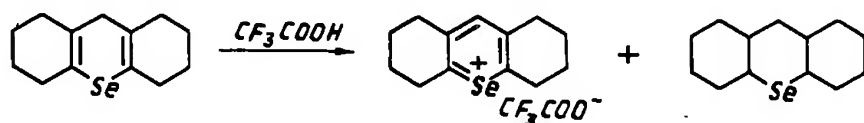


а)  $R=H$ , б)  $R=C_6H_5$ ;  $X=ClO_4$ ,  $CF_3COO$

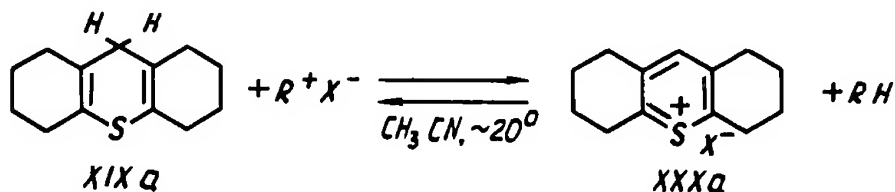
Незамещенный в положении С-4 флавен LIX а диспропорционируется с большей скоростью, чем соединение LIX б, что свидетельствует о влиянии стерических факторов. Следует заметить, что в отличие от других муравьиная кислота при кипячении восстанавливает флавены LIX а, б, а уксусная кислота не оказывает действия на последние [301]:



Симм-октагидроселеноксантены [114], подобно изоэлектронным аналогам [130, 183] диспропорционируются в растворе трифторуксусной кислоты [114]:



Способность диспропорционироваться находится в прямой зависимости от гидридной подвижности водорода в положении С-4 или С-2 соединений, включающих соответственно 4Н- или 2Н-тиопирановый цикл, и их изоэлектронных аналогов. Высокой гидридной подвижностью отличается водород в положении С-9 симм-октагидротиоксантиена, который почти количественно ( $\sim 92\%$ ) превращается в соответствующую соль симм-октагидротиоксантилия при взаимодействии с фторборатом тропилия, перхлоратом 1, 3, 5, 7-тетраметил-2-фенил-2-азониазуленом и триметилперхлоратом в ацетонитриле при  $20^\circ$  и мольном соотношении реагентов [291]:

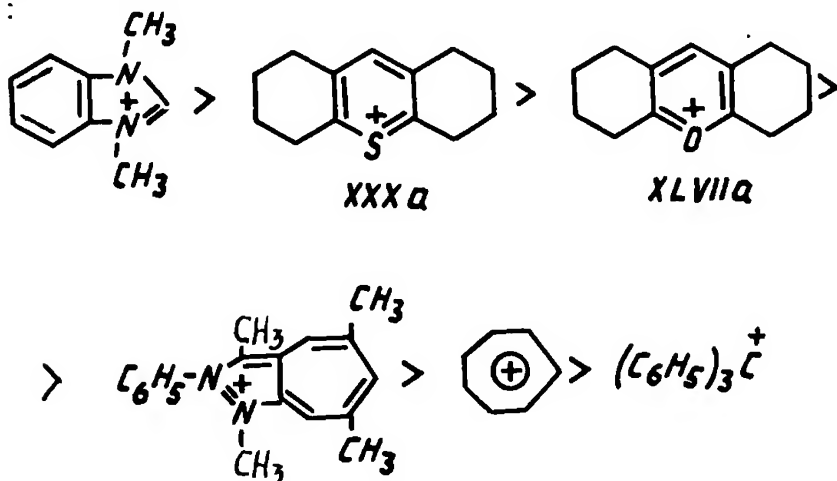


$X = ClO_4, BF_4$ ;

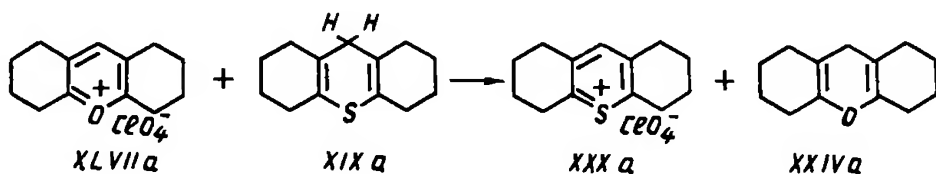
$R = \text{C}_6\text{H}_5^+, (C_6H_5)_3C^+$

В указанных условиях только перхлорат 1,3-диметил-бензимидазолия не восстанавливается сульфидом XIX а.

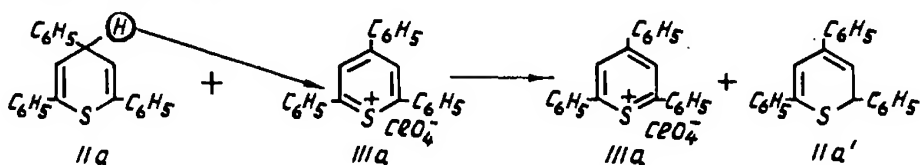
Установленное направление гидридных переносов, протекающее с участием катиона симм-октагидроксантилия XLII а и симм-октагидротиоксантилия XXX а позволяет представить следующий ряд катионов по убывающей стабильности [291, 183]:



Соль симм-октагидроксантилия XLVII а восстанавливается симм-октагидротиоксантеном XIX а, что свидетельствует о более высокой гидридной подвижности атомов водорода в С-9 симм-октагидротиоксантилена XIX а в сравнении с его кислородным аналогом XXIV а.



Почти количественные выходы соли XXXа и пирана XXIVа в приведенной реакции свидетельствуют о смещении обратимых процессов гидридных переносов в сторону соли XXXа и большей устойчивости катиона симм-октагидротиоксантилия в сравнении с катионом симм-октагидроксантилия [183, 291], 2, 4, 6-Трифенил-4Н-тиопиран II а в присутствии перхлората 2, 4, 6,-трифенилтиопирилия III а по данным [299, 320] при нагревании в диметилформамиде количественно изомеризуется в 2Н-тиопиран. В тех же условиях без добавления соли IIIа изомеризация не наблюдается. Авторы [299, 320] полагают, что изомеризация наступает в результате межмолекулярных гидридных переносов:

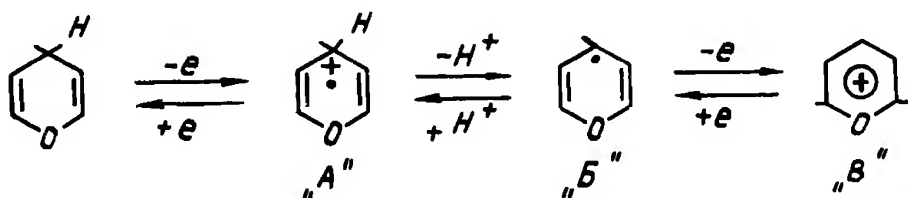


Кинетические исследования показали, что эта реакция имеет суммарный первый порядок и нулевой по перхлорату III а. Увеличение концентрации последнего не оказывает влияния на константу скорости реакции [320].

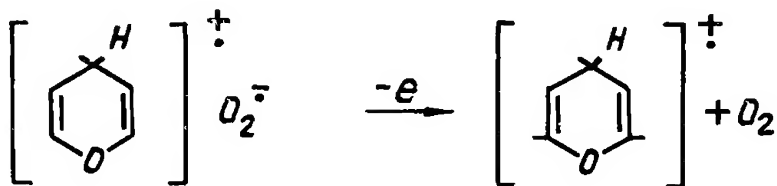
### О МЕХАНИЗМЕ ГИДРИДНЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ В ТИОПИРАНАХ И ИХ ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГАХ

В последние годы широко изучается механизм отщепления гидридиона в процессе превращения пиранов, их изоэлектронных и конденсированных аналогов в соответствующие соли, содержащие пирилийевый и родственные катионы [305—315]. Электрохимические исследования и ряд других экспериментальных данных позволили высказать предположение относительно того, что прямой отрыв гидрид-иона при окислении пиранов в соли пирилия не имеет места, а механизм дегидрирования носит ступенчатый характер:  $-e$ ,  $-H^+$ ,  $-e$ , [306, 308, 309, 313, 314].

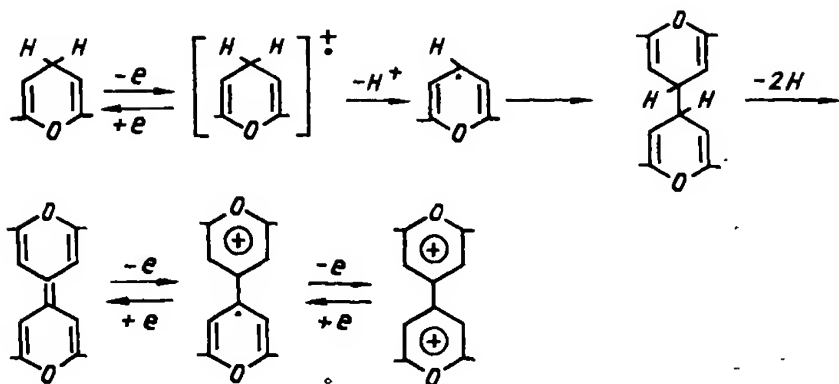
Первым актом реакции, видимо, является одноэлектронное окисление пирана с образованием катион-радикала «А», который при взаимодействии с акцепторами водорода дает пиранил-радикал «Б», превращающийся в катион «В».



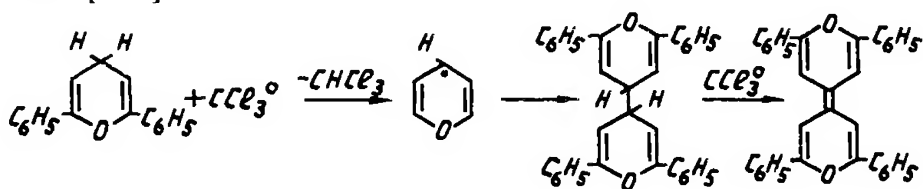
Поляррографическим методом установлено, что на моль 2, 4, 6-трифенил-4Н-пирана расходуется два моля одноэлектронного окислителя (TCNQ или 4-циан-2, 6-ди-третбутил-феноксил). Причем перенос электронов на окислитель происходит только в присутствии следов кислорода воздуха [313], что свидетельствует о его катализирующей роли, состоящей, по-видимому, в образовании КПЗ [313].



Поляррографическое окисление 2, 6-дифенил-4Н-пирана сопровождается образованием димера за счет рекомбинаций возникающих пиранильных радикалов.



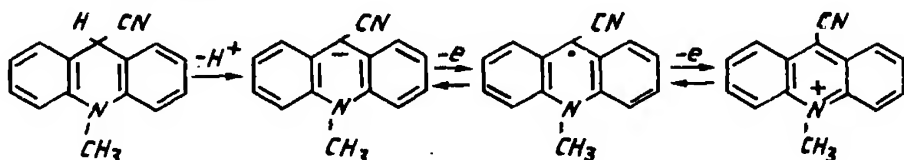
2, 4, 6-Трифенил-4Н-пиран XXV а в среде  $\text{CCl}_4$  в присутствии перекиси бензоила или следов кислорода при освещении превращается в хлорид 2, 4, 6-трифенилпирилия по цепному свободнорадикальному механизму. Причем, как в случае полярографического окисления, димеризация 2, 6-дифенил-4Н-пирана в растворе  $\text{CCl}_4$  в дипиранилиден протекает быстрее, чем его окисление четырехлористым углеродом [310]:



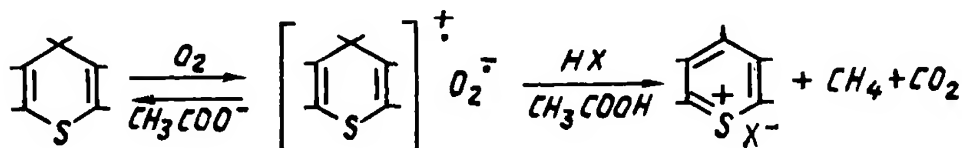
Электрохимическое моделирование окислительного дегидрирования 4Н-тиопиранов II а, в на вращающемся платиновом дисковом электроде с кольцом в ацетонитриле свидетельствует о том, что процесс включает последовательный перенос электрона, протона, электрона ( $\text{E} - \text{P} - \text{E}$ ), как и в случае пирана XXV а [312, 313].

Трифенилзамещенный тиопиран II а окисляется, а катион 2, 4, 6-трифенилтиопирилия III а восстанавливается легче соответствующих кислородных аналогов [316].

Электрохимические исследования показали, что ступенчатый процесс отщепления водорода 9Н- от различных 9, 10-дигидроакридинов может иметь характер  $\text{E} - \text{P} - \text{E}$ ,  $\text{E} - \text{E} - \text{P}$ ,  $\text{P} - \text{E} - \text{E}$  в зависимости от природы замещающих групп в положении С-9 [314, 315]. Механизм переноса гидрид-иона типа  $\text{P} - \text{E} - \text{E}$  имел место в случае N-метилкридина, содержащего в С-9 электроноакцепторный заместитель и отличающегося большой протонной подвижностью водорода в положении С-9:



Важный факт установлен при солеобразовании тиопиранов II в, LVII а, при действии хлорной кислоты в среде уксусной в присутствии кислорода воздуха. Оказалось, что в этом случае солеобразование сопровождается выделением метана и углекислого газа, что дает основание предположить следующий характер процесса [137]:

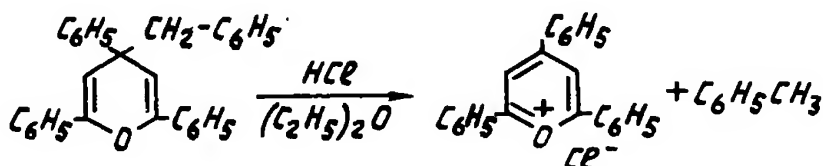


Видимо, в зависимости от условий и структуры тиопирана возможны различные механизмы их окисления в соли тиопирилия, но более вероятным является «ступенчатый» характер отщепления гидрид-иона.

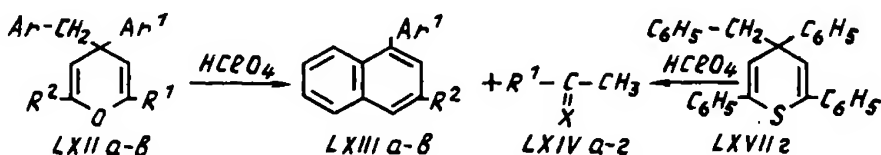
Однако электрохимическое окисление тиопиранов не может моделировать процесс образования солей тиопирилия, протекающий в жидкой фазе в присутствии протонных кислот.

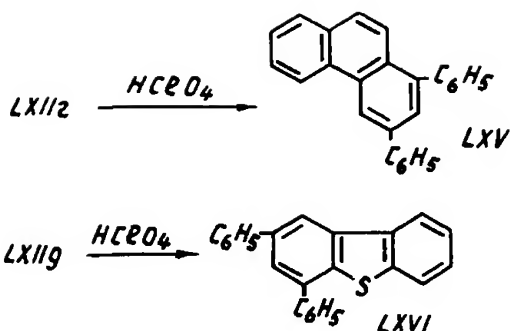
#### ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 4Н-ТИОПИРАНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Выше приведена способность соединений, содержащих в положении С-4 пиранового-, тио-, либо селенопиранового цикла бензильную группу, элиминировать ее либо изомеризоваться при действии кислот [138, 284, 296]. Если в положении С-4 пиранового цикла наряду с бензильной группой содержится арильная, то при действии хлористого водорода в эфире также имеет место элиминирование бензильной группы и образование хлорида пирилия [81, 82]:



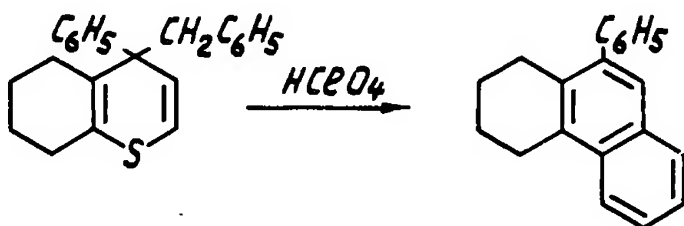
Иной характер превращения имеет место при нагревании с 70%-й хлорной кислотой 2, 4, 6-трифенил-4-бензил-4Н-тиопирана LXVII г и пиранов LXII а — в. Оказалось, что в этом случае возникают замещенные нафталина LXIII а — в с выходом 87% либо более сложные конденсированные системы в зависимости от природы  $-\text{CH}_2\text{Ar}$  [81, 82].





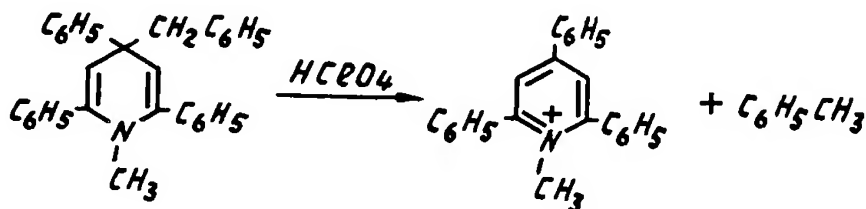
LXII, LXIII: а)  $R^1 = R^2 = \text{Ar} = \text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; б)  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{Ar} = \text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; в)  $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9\text{-трет.}$ ,  $R^2 = \text{Ar} = \text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; г)  $\text{Ar}^1 = R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_7$ ; д)  $\text{Ar}^1 = R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  
 LXIV: а)  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{O}$ ; б)  $R^1 = \text{CH}_3$ ;  $\text{X} = \text{O}$ ; в)  $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9\text{-т.}$ ,  $\text{X} = \text{O}$ , г)  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{S}$

2, 4-Дифенил-4-бензил-5, 6, 7, 8-тетрагидро-4Н-хромен в аналогичных условиях претерпевает превращение в 9-фенил-тетрагидроантрацен [81]:

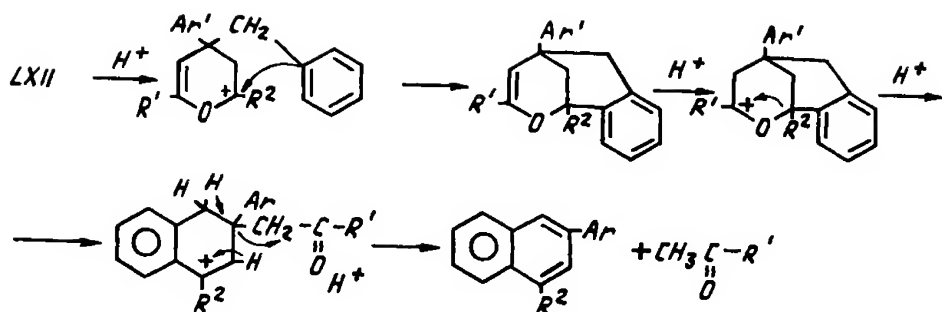


Следует заметить, что при нагревании тиопирана LXVII г с хлорной кислотой наблюдается образование наряду с 1, 3-дифенилнафталином (выход 54%) небольшого количества соли 2, 4, 6-трифенилтиопирилия III а, что свидетельствует о частичном элиминировании бензильной группы [81]:

В аналогичных условиях N-метил-2, 4, 6-трифенил-1, 4-дигидропиридин превращается в перхлорат N-метил-2, 4, 6-трифенилпиридиния, элиминируя бензильную группу [81]:

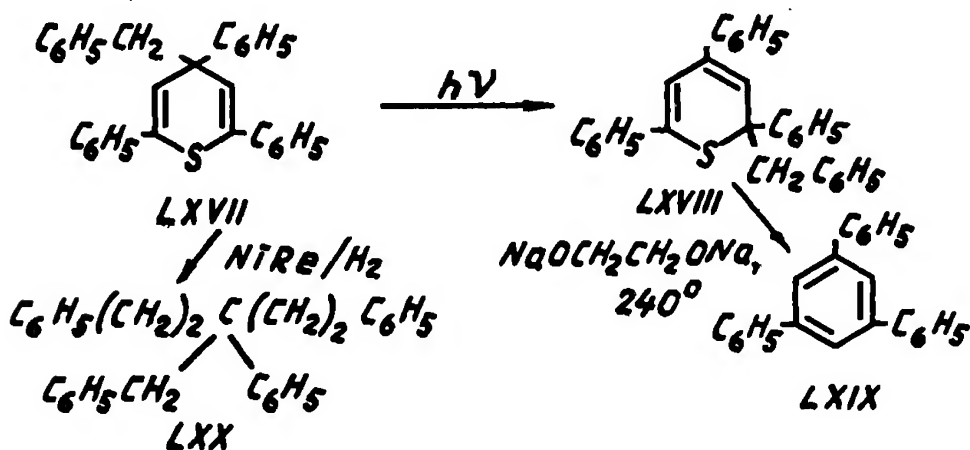


Предложен следующий механизм реакции 4-бензил-замещенных пиранов LXII с хлорной кислотой при нагревании [81]:



Образование 1, 3-замещенного нафталина в приведенной схеме механизма реакции происходит в результате стабилизации карбокатионов, возникающих при протонировании связей гетероцикла. Первоначально стабилизация карбокатиона протекает в результате его электрофильного взаимодействия с фенолом бензильной группы. Протонирование второй  $\pi$ -связи приводит к возникновению карбокатиона, стабилизация которого проходит за счет дециклизации пиранового кольца и элиминирования ациларильной или ацилалкильной группы [80, 81]. В тех же условиях 2, 4, 6-трифенил-2-бензил-2Н-тиопиран не образует 1, 3-дифенилнафталина [81].

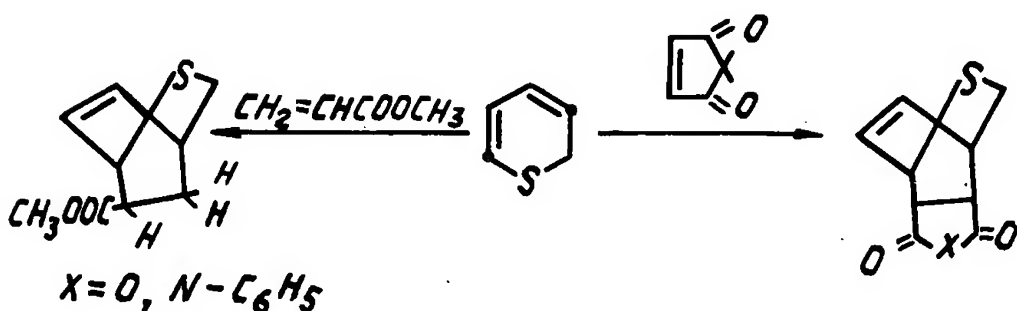
При уф-облучении 2, 4, 6-трифенил-4-бензил-4Н-тиопиран LXVII изомеризуется в 2, 4, 6-трифенил-2-бензил-2Н-тиопиран LXVIII [80, 81, 318]:



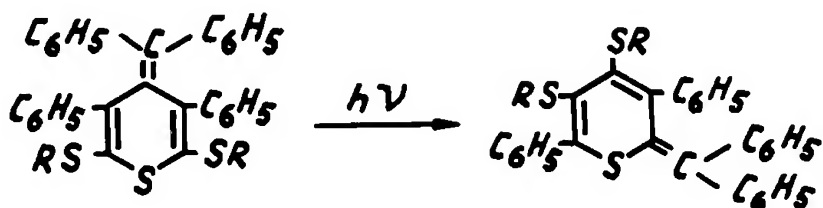
Аналогично изомеризуются пираны LXII [80, 81] и 2, 6-дифенил-4-(*p*-толлил)-4Н-пиран LXIe [318]. Строение изомеров обосновано образованием соответствующих углеводородов LXIX, LXX при нагревании ( $240^\circ$ ) указанных соединений с натрий гликолятом или над никелем Ренея. Предполагается радикальный механизм миграции бензильной группы из положения С-4 в С-2 гетероцикла [318]. Возникающие при изомеризации 2Н-пираны в отличие от 4Н-пиранов способны давать аддукты с малеиновым ангидридом [318].



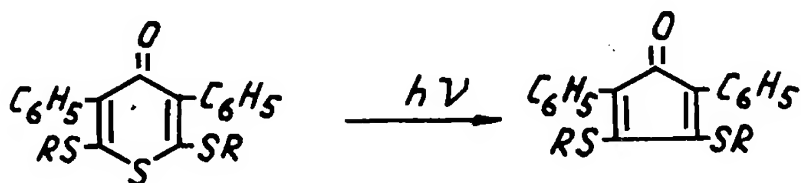
Взаимодействие 2Н-тиопиранов с диенофилами является одним из их характерных свойств и позволяет решать вопрос о положении двойных связей в гетероцикле. Способность незамещенного 2Н-тиопирана давать аддукты с различными диенофилами явилась предметом специального исследования [319]. Взаимодействие 2Н-тиопирана с малеиновым ангидридом, его N-фениламидом и метилакрилатом протекает стереоселективно с образованием нижеприведенных эндоаддуктов [319]:



Фотоизомеризация, сопровождаемая перемещением замещающей группы из положения С-4 в С-2, наблюдалась при облучении 4-дифенилметилден-2, 6-бис (метилтио)-3, 5-дифенил-4Н-тиопирана, энергия перехода в этом случае лежит между 47—55 ккал/моль [321—325]:

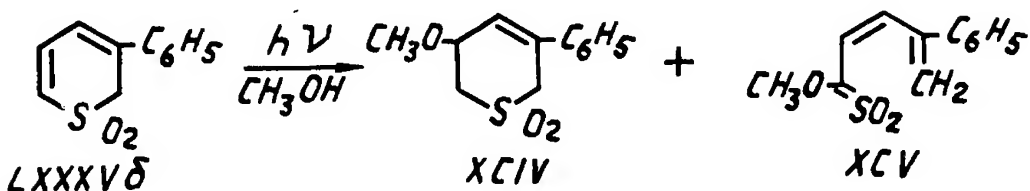


Следует заметить, что в аналогичных условиях 2, 6-бис (алкилтио)-3, 5-дифенил-4-тиопиран элиминирует серу, образуя 3, 4-бис (алкил-тио)-2, 5-дифенилциклопентадиен-1-он [321, 322]:

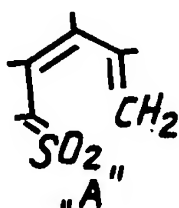


Незамещенный тиопирон-4 при УФ-облучении димеризуется [321, 322].

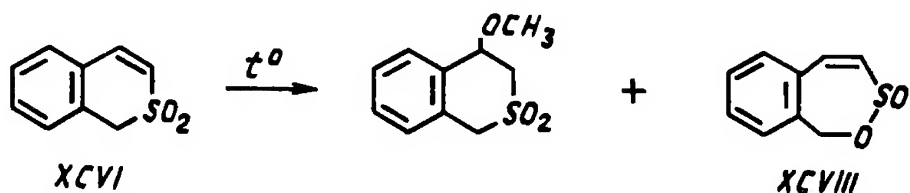
При фотолизе сульфона 3-фенил-2Н-тиопирана LXXXV б возникает смесь продуктов присоединения метанола (растворителя) XCIV и рециклизации XCV [331]:



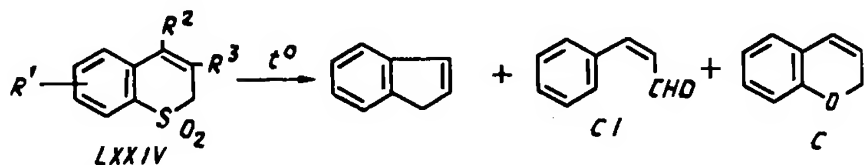
Это позволило авторам утвердиться в представлении о том, что интермедиатами при фотооблучении сульфонов тиопиранов являются сульфены типа «А»:

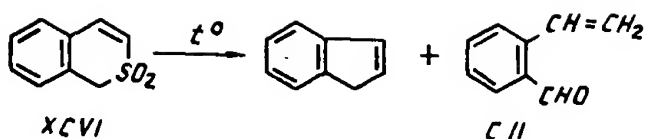


В случае фотолиза S, S-диоксида-изотиохромена XCVI в метаноле наряду с продуктами присоединения метанола XCVII выделено вещество XCVIII [331]:

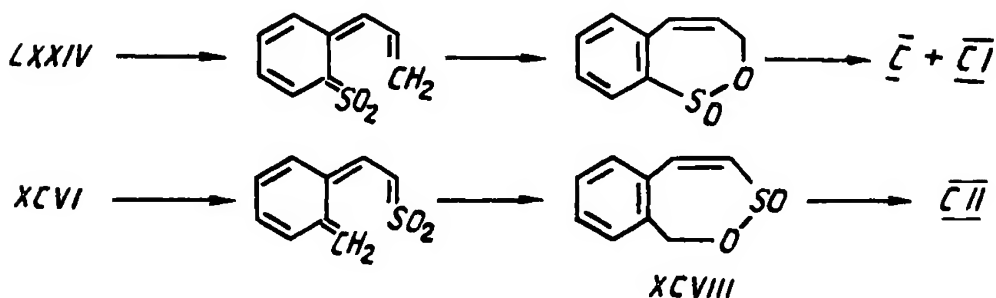


Соединение XCVIII могло возникнуть также в результате раскрытия гетероцикла изотиохромена XCVI [331] и последующей гетероциклизации за счет кислорода SO<sub>2</sub>-группы. Предполагается образование сульфенов «А» при термолизе (650—775°) в вакууме сульфенов 2Н-тиохромена LXXIV и изотиохромена XCVI [356]. В указанных условиях в качестве основного продукта возникает инден, наряду с которым в случае 2Н-тиохромена выделены коричневый альдегид CI и 2Н-бензопиран C, а в случае изотиохромена — о-винил-бензальдегид СП [356]:



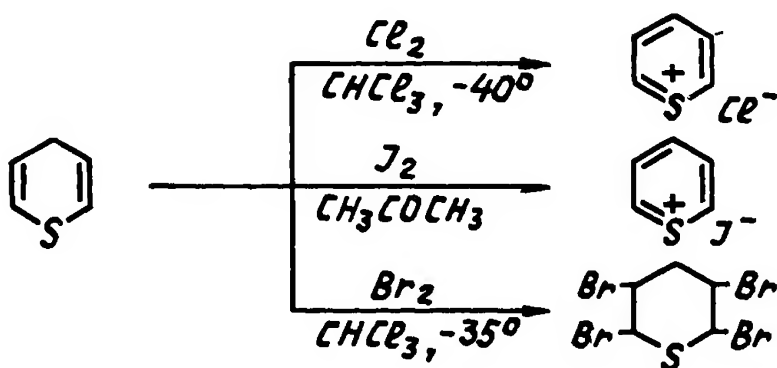


Полагают, что инден возникает при прямом отщеплении диоксида серы, а кислородсодержащие соединения — через соответствующие сульфены типа «А» по следующей схеме [356]:

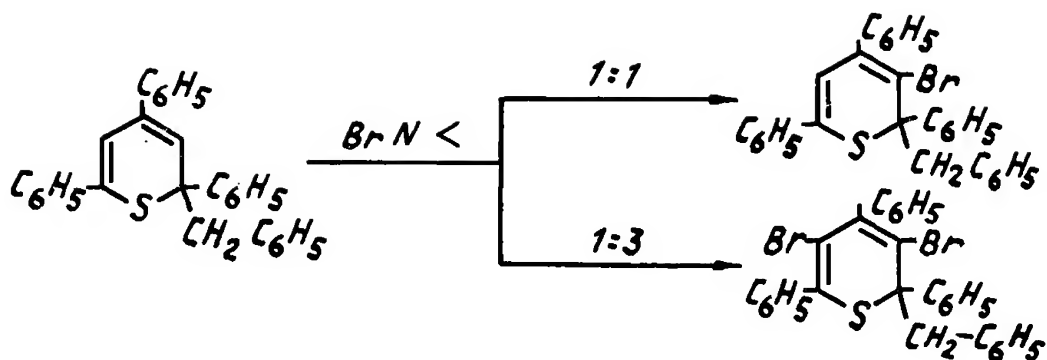


### ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ТИОПИРАНОВ

Выше отмечалось, что простейший 4Н-тиопиран с хлором ( $-40^\circ$ ) в хлороформе образует хлорид тиопирилия, с иодом в ацетоновом растворе — иодид тиопирилия, а с бромом при  $-35^\circ$  в хлороформе имеет место присоединение брома по двойным связям гетероцикла [22, 23], тогда как тиоксантен с бромом дает пербромид тиоксантилия [277]:

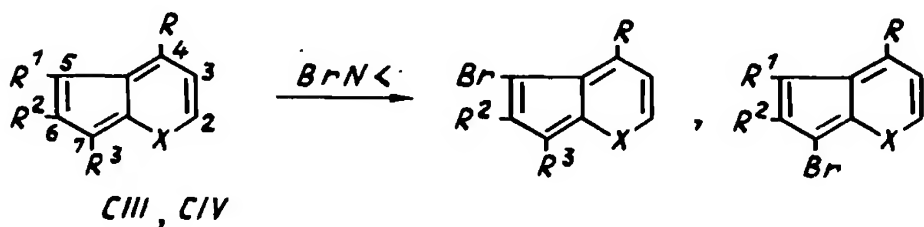


Галоидирование с сохранением гетероцикла протекает с бромсукцинимидом в присутствии перекиси бензоила и приводит к продуктам радикального замещения водорода. Так, в случае сульфида LXVIII в зависимости от соотношения реагентов возникают моно- или дибромзамещенные 2Н-тиопираны [82]:



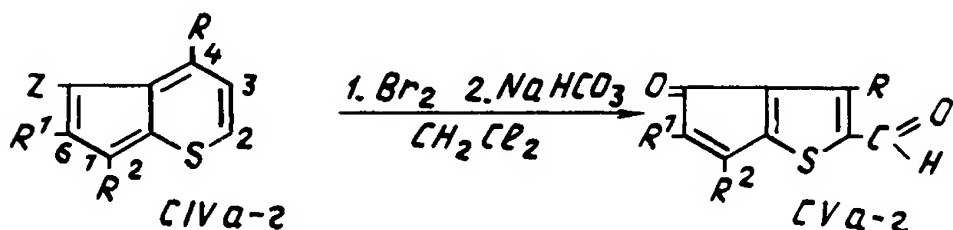
Аналогичные продукты бромирования образуются и при действии *N*-бромсукцинимидом на 4Н-тиопиран LXVIII д. Однако, процесс протекает менее гладко и выделить удалось лишь 3-бром-2, 4, 6-трифенил-4-бензил-4Н-тиопиран [82]. Подобным образом протекает галогенирование 4Н-пирана LII а и изомерного ему 2Н-пирана с *N*-бромсукцинимидом [82]. Хлорирование 2Н- и 4Н-тиопиранов LXVIII, LXVII *N*-хлорсукцинимидом или  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  приводит к сложной смеси продуктов, в составе которой спектральными методами обнаружен 3-хлор-2, 4, 6-трифенил-2-бензил-2Н-тиопиран [82].

Замещенные цикlopentadiен- [в] -пираны CIII и тиопираны CIV бромируются *N*-бромсукцинимидом в положение С-5 или С-7, если последние не замещены [365].



CIII:  $\text{X}=\text{O}$ , CIV:  $\text{X}=\text{S}$ ;  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^3=\text{H}$

Если же положения С-5 и С-7 заняты, то при бромировании *N*-Br-сукцинимидом или бромом в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и последующей обработке продуктов реакции раствором бикарбоната натрия наблюдается перегруппировка с образованием 2-формилпентено- [в] -тиофен-4-она или его бромпроизводного [365]:



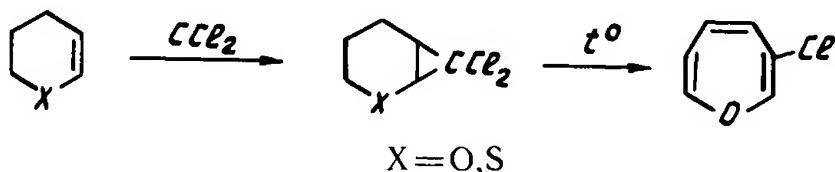
CIV, CV: а)  $R=R^2=C_4H_9-T$ ,  $R^1=H$ ,  $Z=OCH_3$ ; б)  $R=CH_3$ ,  $Z=SC_4H_9$ ,  $R^1=H$ ,  $R^2=C_4H_9-T$ ;

CIV: в)  $R=C_4H_9-T$ ,  $Z=CH_3O$ ,  $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ; CV: в)  $R^1=Br$ ; г)  $R=R^2=C_4H_9-T$ ,  $R^1=H$ ,  $Z=C_4H_9-T$

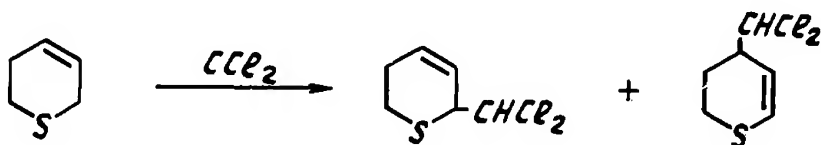
Полагают, что перегруппировка происходит через промежуточное образование бромида цикlopентено-[в]-тиопириля [365].

#### ОТНОШЕНИЕ ТИОПИРАНОВ К ДИХЛОРКАРБЕНУ

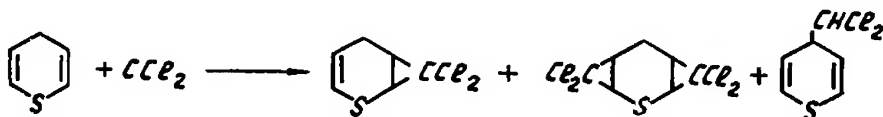
Реакция дигидропирана и дигидротиипирана с дихлоркарбеном вызвала большой интерес в связи со способностью возникающего аддукта дигидропирана с  $CCl_2$  превращаться в оксепин при кипячении в хинолине [326—328]:



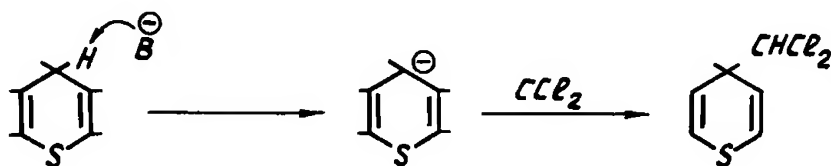
В отличие от дигидротиипирана —  $\Delta^2$ , дигидротиипиран —  $\Delta^3$  образует 2- и 4-дихлорметилдигидротиипираны [327]:



Аналогичное отличие в отношении к дихлоркарбену проявляют 4Н- и 2Н-бензтиопираны [329]. Видимо, в дигидротиипиране —  $\Delta^2$  и 4Н-бензтиопиране  $3p$ -орбитали атома серы взаимодействуют с  $\pi$ -связью, активируя ее, что способствует присоединению дихлоркарбена с образованием циклопропиладдукта [328]. Такое представление подтверждает способность 4-метокси-2Н-бензтиопирана, у которого двойная связь поляризована за счет  $p$ - $\pi$  сопряжения свободных электронных пар кислорода и  $\pi$ -связи, давать с дихлоркарбеном циклопропиладдукт [332]. К. Димрот распространил эту реакцию на пираны и тиипираны [330]. Оказалось, что 4Н-тиопиран способен присоединять дихлоркарбен по одной или двум двойным связям, образуя моно или дициклопропил-аддукты. Наряду с тем, в составе реакционной смеси содержится 4-дихлорметил-4Н-тиопиран, что свидетельствует о большой подвижности атомов водорода в положении С-4 4Н-тиопирана [330]:

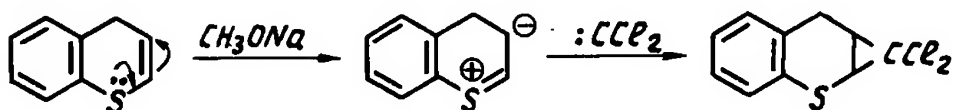


Видимо, в условиях основного катализа за счет отщепления протона появляется возможность образования карбаниона, который подвергается атаке дихлоркарбена:



Аналогично можно объяснить образование дихлорметилзамещенных продуктов при взаимодействии дихлоркарбена с 2H-бензтиопираном и дигидротиопираном- $\Delta^3$  [329].

2, 4, 6-Трифенил-4H-пиран способен присоединять дихлоркарбен только по одной двойной связи [330]. Попытка осуществить переход моноциклопропилпродуктов пирана и тиопирана в оксепин и тиепин по аналогии с незамещенным циклопропил-аддуктом оказалась безуспешной. 4H-Тиохромен с дихлоркарбеном образует аддукт, включающий структуру 1,1-дихлорциклопропана, тогда как 2H-тиохромен с тем же реагентом при  $0-25^\circ$  образует смесь 2-дихлорметил-2H- и 4-дихлорметил-4H-тиохромена в соотношении 2, 4:1 [329, 330]:

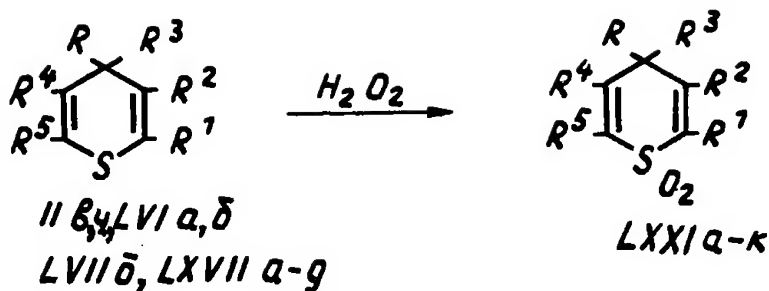


Различие в поведении 2H- и 4H-тиохроменов объясняется тем, что в последнем 3p-электроны атома серы взаимодействуют с  $\pi$ -связью, активируя ее и способствуя присоединению дихлоркарбена [329]. 4-Метокси-2-метил-2H-тиохромен в отличие от незамещенного 2H-тиохромена дает аддукт с дихлоркарбеном [332].

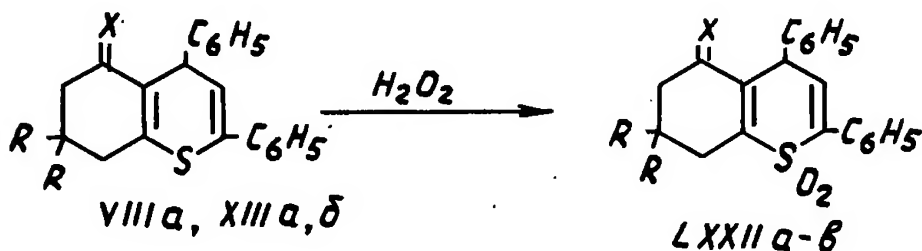
### ОКИСЛЕНИЕ ТИОПИРАНОВ.

#### СУЛЬФОНЫ ТИОПИРАНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Незамещенные, моно- и дизамещенные 2H- и 4H-тиопираны при действии окислителей — перекиси водорода, надкислот и двуокиси марганца претерпевают глубокие превращения [331]. Полизамещенные 4H-тиопираны способны окисляться с образованием сульфонов. Так, тетра- и пентазамещенные 4H-тиопираны при окислении перекисью водорода дают сульфоны [70, 71, 83, 84, 189, 210, 287]:

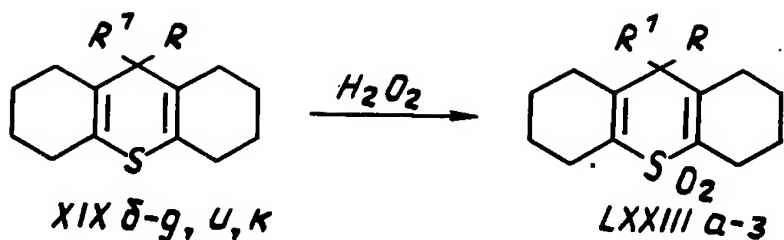


II б, LXXI а  $R^1 = R^3 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^4 = \text{CH}_3$ ,  $R = \text{H}$ ;  
 II г, LXXI б  $R^1 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^4 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R = \text{H}$ ;  
 LVI а, LXXI в  $R^1 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^4 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  
 $R = \text{H}$ ;  
 LVII б, LXXI г  $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R = \text{H}$ ;  
 LVI б, LXXI д  $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  
 $R = \text{H}$ ;  
 LXVII а, LXXI е  $R^1 = R^3 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ,  $R =$   
 $= \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ;  
 LXVII б, LXXI ж  $R^1 = R^3 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $R^2 =$   
 $= R^4 = \text{H}$ ;  
 LXVII в, LXXI з  $R^1 = R = R^3 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ;  
 LXVII г, LXXI л  $R^1 = R^5 = R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ;  
 LXVII д, LXXI к  $R^1 = R^5 = R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$   
 2-Фенил-5, 6-полиметилен-4Н-тиопираны VIII, X, не содер-  
 жащие заместителя в положении С-4, при окислении пе-  
 рекистью водорода в уксусной кислоте осмоляются, тогда  
 как замещенные в С-2, 2, 4-дифенил-5, 6, 7, 8-тетраметилен-  
 4Н-тиопиран VIII а гладко окисляются до сульфона [189].  
 В аналогичных условиях 5-оксотетрагидро-4Н-тиохромены XIII  
 а, б окисляются до соответствующих сульфонов [104,  
 137, 139]:



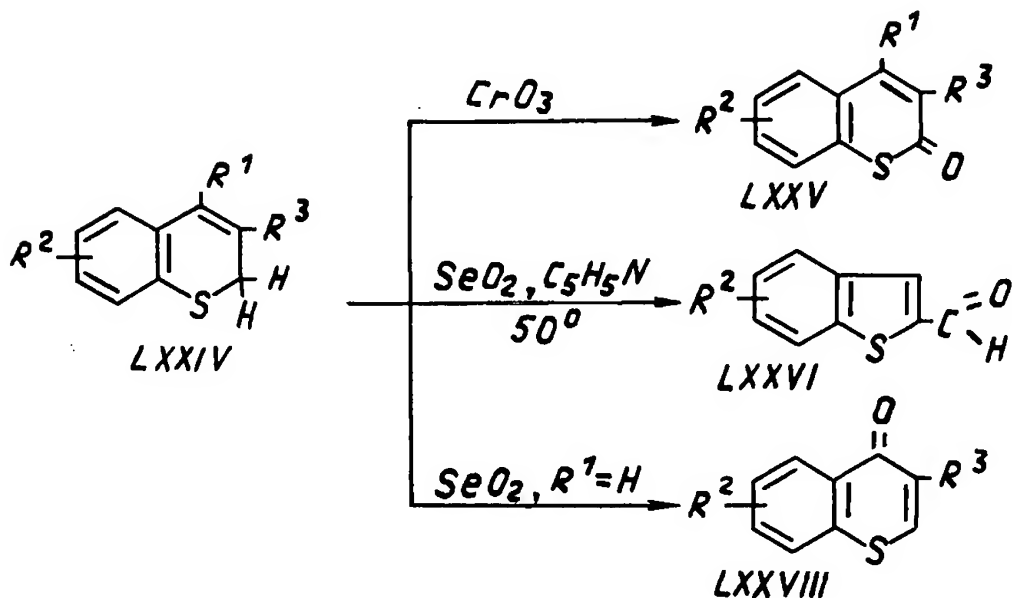
LXXII: а)  $X = \text{H}_2$ ,  $R = \text{H}$ ; б)  $X = \text{O}$ ,  $R = \text{H}$ ; в)  $X = \text{O}$ ,  $R = \text{CH}_3$

Аналогичное окисление по атому серы осуществляется при действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на 9R, 9R'-симм-октагидротиоксантены XIX [85, 86, 108, 109, 110]:



LXXIII: а)  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ; б)  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ; в)  $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ; г)  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ; д)  $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ; е)  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ; ж)  $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ; з)  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Незамещенные 2Н-и 4Н-тиохромены не удается окислить перекисью водорода. При использовании в качестве окислителя хромового ангидрида в растворе пиридина 2Н-тиохромены LXXIV превращаются в тиокумарины LXXV, возникающие в результате окисления  $\alpha$ -метиленовой группы [334, 333]. Аналогичные превращения характерны и для 2Н-селенохроменов [334].

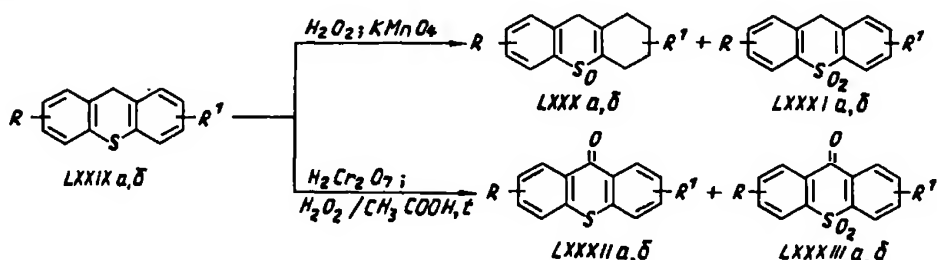


При окислении двуокисью селена при  $50^\circ$  в пиридине имеют место более глубокие превращения, сопровождающиеся сужением и раскрытием гетероцикла [333, 334], что приводит к образованию альдегида бензотиофенового ряда LXXVI. При  $\text{R}^1=\text{H}$  наблюдается изомеризация 2Н-тиохромена LXXIV в 4Н-тиохромен и окисление последнего до 4-тиохромона LXXVIII [333].

Тиоксантены LXXIX являются более устойчивыми соединениями и способны окисляться, сохраняя гетероцикл как в мягких, так и в жестких условиях с использованием, например, хромовой кислоты или перманганата калия. В зависимости

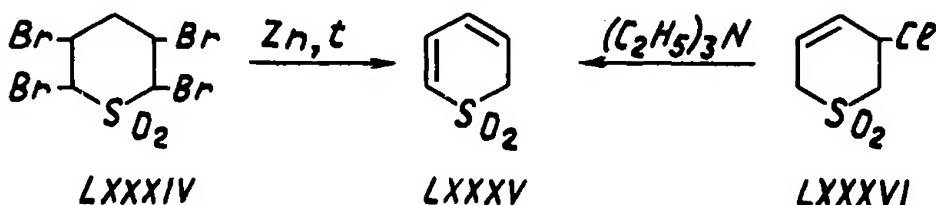


от условий — температуры, растворителя и использованного окислителя тиоксантены могут превращаться в моно- или диоксиды тиоксанта LXXX, LXXXI, тиоксантон LXXXII либо диоксид тиоксанта LXXXIII, т. е. окисление может протекать по сере или по метиленовой группе гетероцикла [228, 335, 336, 337].



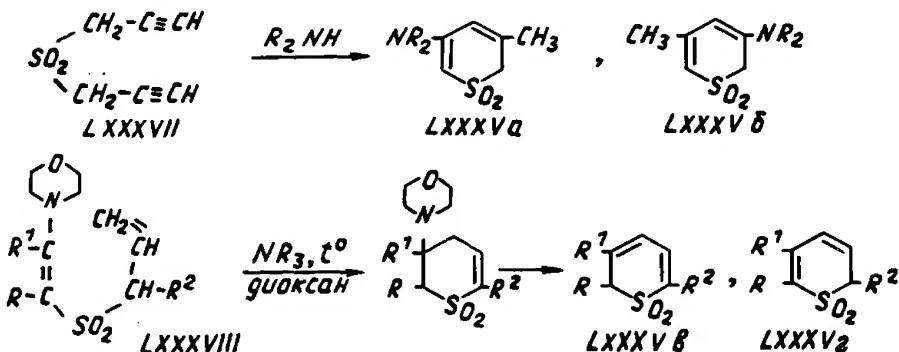
a)  $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ ; б)  $\text{R}=2\text{-NO}_2$ ;  $\text{R}'=8\text{-NO}_2$

В связи с тем, что простейшие тиопираны и тиохромены при их прямом окислении не дают сульфонов, разработаны косвенные способы их получения. Так, сульфон 2Н-тиопирана получен дегалогенированием сульфона 2, 3, 5, 6-тетрабромтиациклогексана [202], а также дегидрохлорированием сульфона 3-хлор-1-тиациклогекс-4-ена [338]:



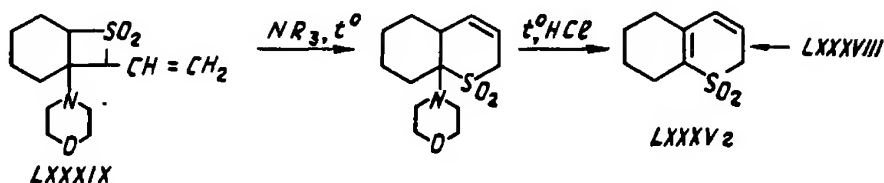
Следует заметить, что тетрабромтиациклогексан легко окисляется до сульфоксида и лишь с большим трудом до сульфона LXXXIV [202]. При дебромировании последнего первоначально образуется сульфон 4Н-тиопирана, который в условиях реакции изомеризуется в сульфон 2Н-тиопирана LXXXV.

Замещенные диоксиды 2Н-тиопиранов получают на основе дипропаргилсульфодиоксидов [340] и аллилсульфониленаминов под влиянием оснований — вторичных и третичных аминов, соответственно. В последнем случае дезаминирование осуществляют при 220° [340, 341—346]:



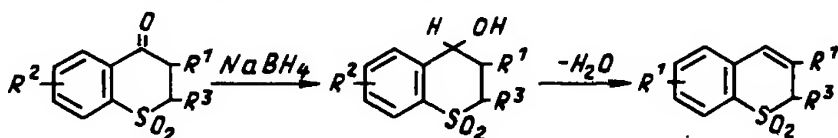
$R, R^2 = H$ , алкил;  $R^1 = H$ , алкил, арил;  $R + R^1 = (CH_2)_4$ .

В тех же условиях дипропаргилсульфоксиды образуют продукты присоединения вторичных аминов, которые не циклизируются [340]. Незамещенный диоксид 5, 6-тетраметилен-2Н-тиопирана LXXXV г ( $R + R^1 = (CH_2)_4$ ,  $R^2 = H$ ) наряду с его синтезом на основе 1-морфолино-2-аллилсульфонилциклогексена LXXXVIII был получен при изомеризации 2-винилтиетан-1, 1-диоксида LXXXIX [346]:

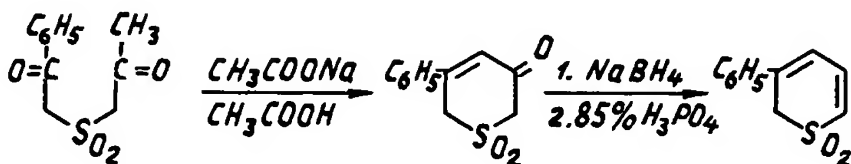


LXXXVIII:  $R + R^1 = (CH_2)_4$ ,  $R^2 = H$

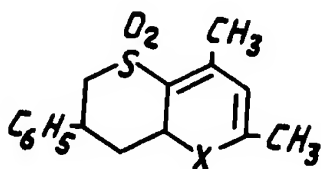
Следует заметить, что ранее сульфон LXXXV г был описан как 4Н-изомер [345]. Удобным препаративным методом получения сульфонов ряда 2Н-тиохромена является восстановление широкодоступных S, S-диоксидов тioxроманона [347, 348]:



Определенные трудности возникали при решении вопроса о положении двойных связей в гетероцикле [331, 338]. В связи с этим представляет интерес синтез и спектральные характеристики 3-фенил-2Н-тиопирандиоксида LXXXV в ( $R^1 = C_6H_5$ ,  $R = R^2 = H$ ), положение двойных связей в котором предопределялось строением исходного diketона [340]:



Сульфон ХС способен вступать в реакцию Михаэля с 2-амино-2-пентеноном-3, образуя диоксиды тиопирано- [3, 2-в] пиридина, тиопирано- [3, 2-в] пирана и другие [353, 354].



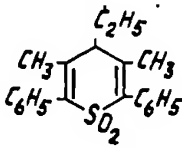
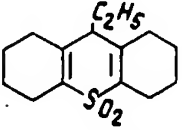
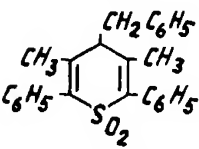
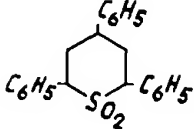
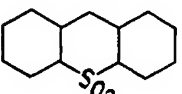
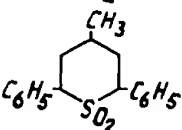
$X = O, S, N, H$

До сих пор в литературе дискутируется вопрос о природе связи между атомами серы и кислорода и характере взаимодействия сульфонильной группы ( $\text{SO}_2$ ) с остальной частью молекулы. Так, исследователи [350—352] считают, что между атомами серы и кислорода в сульфонах (также как и в сульфоксидах) помимо связи имеется дополнительное  $d_{\pi}-p_{\pi}$  связывание, т. е. связь  $\text{S}=\text{O}$  следует рассматривать не как семиполярную [349], а как  $\sigma+\pi$  — связь [350—352].

ИК-спектры в области колебаний группы  $\text{SO}_2$  для сульфонов ряда тиопирана и октагидротиоксантиена практически мало отличаются от спектров сульфонов соответствующих насыщенных сульфидов, что дает основание сделать вывод о значительной автономии сульфонильной группы в циклических соединениях и об отсутствии сколь-либо значительного взаимодействия связей  $\text{S}=\text{O}$  с  $\pi$ -системой электронов тиопиранового кольца [268]. Дипольные моменты сульфонов тиопиранов и их конденсированных аналогов лежат в пределах 5, 32—5, 74 Д, что

Таблица 5

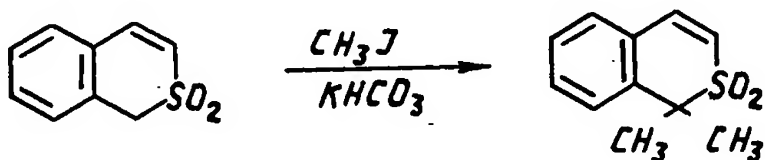
Дипольные моменты и ИК-спектры сульфанов

Соединения	$\mu \text{ Д}$	$\nu \text{ SO}_2 \text{ см}^{-1}$	
		сумм.	асумм.
	5,53	1130	1280
	5,56	1122	1278
	5,50	1130	1275 1289
	4,36	1133	1292
	4,35	1132	1285
	4,31	1135	1289

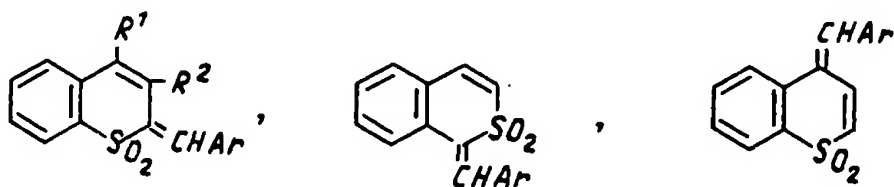
на  $\sim 1$  Д выше значений ДМ соответствующих сульфонов тиациклогексанов, тиадекалинов и пергидротиоксантенов, ДМ которых составляет 4, 3—4, 5Д [268] (табл. 5). Такое возрастание ДМ у ненасыщенных сульфонов в сравнении с насыщенными можно объяснить  $p-d$  взаимодействием  $C-S$  связи [268].

Сульфоны 2Н-тиопиранов отличает высокая подвижность атомов водорода  $\alpha$ -метиленовой группы, о чем свидетельствует их полный дейтерообмен в отсутствии основных катализаторов [332].  $\alpha$ -метиленовые протоны сульфонов 1- и 2-тиохроменов подвергаются дейтерообмену при комнатной температуре в смеси пиридин- $D_5$ - $D_2O$  [348].

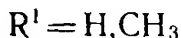
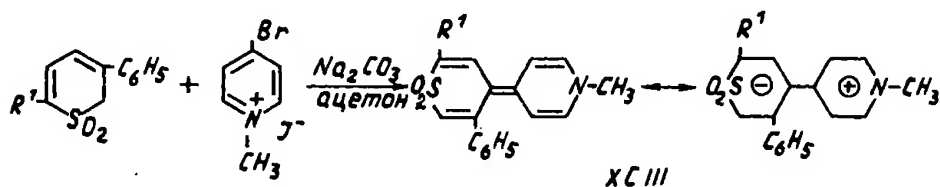
Благодаря кислотным свойствам 1-тиохромен и 2-тиохромен-S, S-диоксиды вступают в реакции нуклеофильного замещения [345]. Так, при взаимодействии 2-тиохромен-S, S-диоксида с иодистым метилом в присутствии бикарбоната калия образуется 1, 1-диметил-2-тиохромен-S, S-диоксид [345]:



В аналогичных условиях 1-тиохромен-S, S-диоксиды алкилируются по положениям С-2 и С-4 при взаимодействии с галоидными алкилами и с 2, 4-динитрохлорбензолом [345], а с ароматическими альдегидами в растворе уксусной кислоты под влиянием уксуснокислого натрия образуют продукты конденсации — арилиденпроизводные [345]:

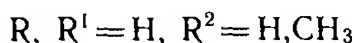
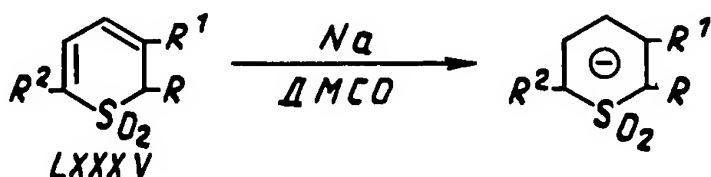


Конденсация сульфонов 2Н-тиопиранов LXXX б, в с иодидом N-метил-4-бромпиридиния приводит к соединениям типа XCIII [342]:

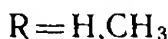
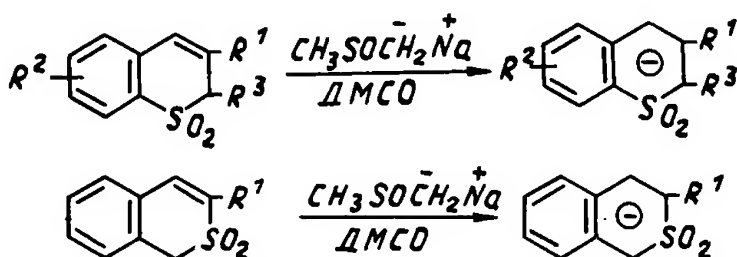


При обработке сульфонов 2Н-тиопиранов натрием или метилатом натрия в ДМСО возникают S, S-диоксид-анионы, спектры ЯМР которых подтверждают бензоидный характер системы

[343]. Прямое наблюдение аниона свидетельствует об обширной  $\pi$ -электронной делокализации [343]:

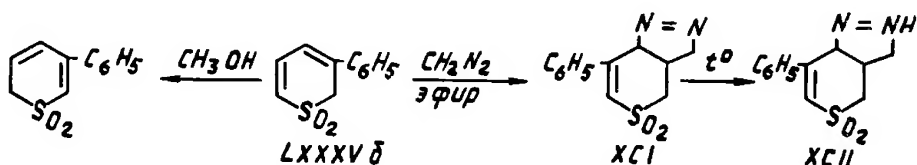


Спектрофотометрическим методом определены  $pK_a$  3-фенил-6 $\text{R}^2$ -2Н-тиопиран-1,1-диоксидов LXXXV. Значения  $pK_a$  составляют 10,79 — в воде, 12,36 — в метаноле, 14,34 — в фосфатно-карбонатном буфере и 16,15 — в среде хлорид калия-гидроксид натрия. В последнем случае возникают стабильные анионы, заряд которых делокализован в тиопирановом цикле и свидетельствует о его ароматическом характере [357]. Сульфоны 2Н-тиохроменов и изотиохроменов с метилсульфинилнатрием в ДМСО в атмосфере азота при  $-50^\circ$  образуют устойчивые анионы [348]:



Повышенная стабильность анионов объясняется делокализацией заряда как в гетероцикле, так и в бензольном кольце, что подтверждается кинетикой дейтерообмена [348] и исследованием их спектров ПМР [347].

Несмотря на высокую подвижность  $\alpha$ -атомов водорода 2Н-тиопирандиоксидов при действии диазометана происходит не алкилирование в положение С-2, а присоединение реагента с образованием 1-пиразолина ХСІ, который изомеризуется в 2-пиразолин ХСІІ [344]:



Образование 1-пиразолина ХСІ связано, видимо, с изомеризацией сульфона LXXXV б в 5-фенил-2Н-тиопирандиоксид. Оказалось, что такая изомеризация наблюдается уже при хранении метанольного раствора LXXXV б. В результате изо-

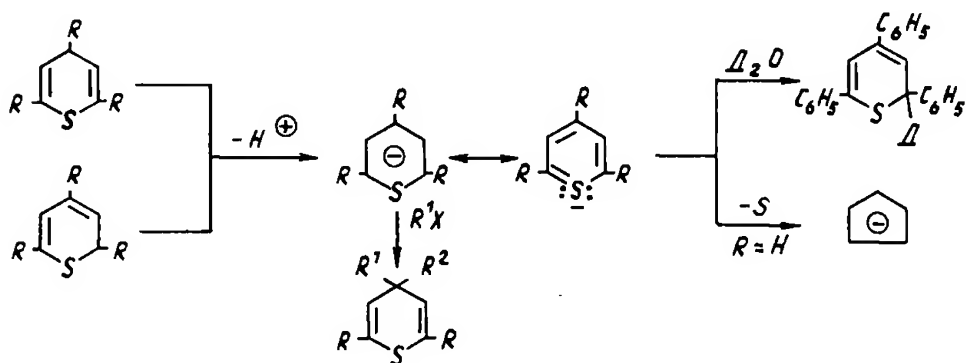
меризации последнего появляется возможность атаки дипольным реагентом  $\text{CH}_2\text{N}_2$  конца диеновой системы сульфона LXXXV б [344]. Сульфоны 2Н-тиопиранов способны присоединять слабоосновные нуклеофилы при кипячении в хлороформе или бензоле [338, 341, 355]:



$\text{XR} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ ,  $\text{N} - \text{C}_4\text{H}_9$  — п,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}$ , морфолино, пирролидино,  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{Br}$ .

### КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ТИОПИРАНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

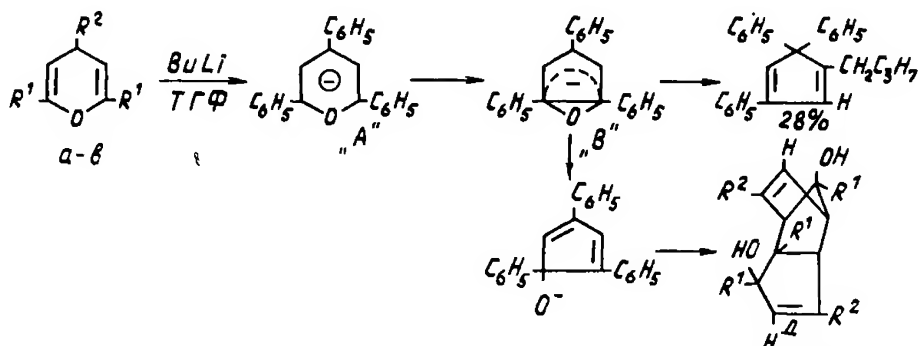
2Н- и 4Н-Тиопираны подобно сульфонам проявляют кислотные свойства, отличаясь высокой подвижностью протонов в положениях С-2 и С-4. Отщепляя протон под влиянием основных реагентов — амида натрия в жидком аммиаке, бутиллития в ТГФ и других, 2Н- и 4Н-тиопираны образуют тиопиран-анионы, устойчивые в атмосфере азота при комнатной температуре [358]. 2, 4, 6-Трифенилтиопиран-анион ( $\lambda_{\text{max}}$  505 нм,  $\lg \epsilon$  4,14) является более устойчивым в сравнении с незамещенным. При действии  $\text{D}_2\text{O}$  почти количественно дейтерируется, с алкилирующими и ацилирующими реагентами ( $\text{RX}$ ) дает 4R-2, 4, 6-замещенные-4Н-тиопираны (выход 30—87%). В аналогичных условиях незамещенный тиопиран-анион теряет серу, превращаясь в циклопентадиен [358]:



$\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R} = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{COC}_6\text{H}_5$ .

$pK_a$  для 2Н- и 4Н-тиопиранов равна 20, тогда как для 2, 4, 6-трифенил-4Н-пирана  $pK_a = 37$ , что свидетельствует о значительно более низкой кислотности кислородных аналогов [358, 359].

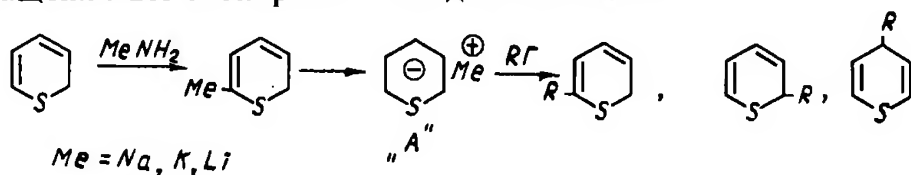
Пиран-анион ( $\lambda_{\max}$  584) был получен при действии на 2, 4, 6-трифенил-4Н-пиран бутиллитием в ТГФ при  $-80-120^\circ$  с выходом всего  $\sim 3\%$ , а с избытком реагента возникает бициклическая система «В», которая превращается в цикlopентадиен [359]:



а)  $R=R^2=C_6H_5$ ; б)  $R=C_6H_5$ ,  $R^2=H$ ; в)  $R^1=R^2=H$

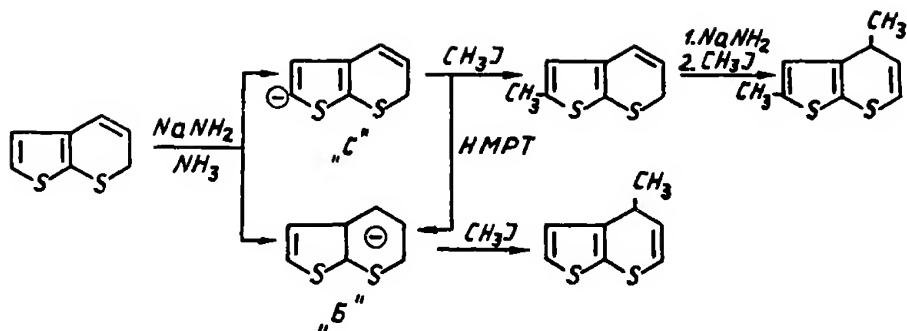
С литийизопропиламидом в ТГФ при  $-80^\circ$  пиран-анион образуется с выходами до 40—60%, что доказано дейтерированием [359]. В тех же условиях 2, 6-дифенил-4Н-пиран-анион возникает с выходом  $\sim 5\%$ . Образование незамещенного пираниона из 4Н-пирана не установлено. Большой интерес представляют результаты изучения депротонирования незамещенного 2Н-тиопирана и направления его алкилирования. Последний при действии сильных оснований —  $RNH_2$ ,  $NaNH_2$ ,  $LiNH_2$  — не образует цикlopентадиена [362, 363].

В случае депротонирования незамещенного 2Н-тиопирана указанными основаниями отрыв протона возможен из С-2 и С-6 положений гетероцикла [362, 363]. Возникающие анионы с галогенными алкилами дают 2-алкил-, 6-алкил-2Н-тиопираны и 4-алкил-4Н-тиопиран. Характер возникающего продукта зависит от природы металла, полярности растворителя, температурного режима и интервала между металлизацией и алкилированием [362, 363]. Предложена следующая схема превращения 2Н-тиопирана с амидами металла:

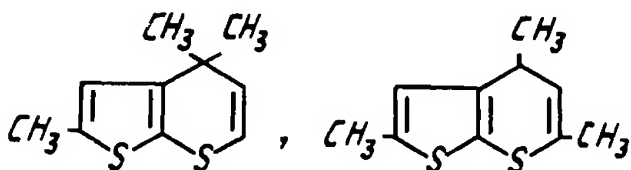


2Н-Тиопиран металлируется по С-6 до 6- $Li$ -2Н-тиопирана, который превращается в более стабильный анион «А», последний с галогенными алкилами превращается в 2Н- или 4Н-тиопираны [362, 363].

Депротонирование 2Н-тиенотиопирана сильными основаниями ( $KNH_2$ ,  $NaNH_2$ ,  $BuLi$ ) в неполярных растворителях осуществляется исключительно по положению С-2 тиофенового цикла, в полярных растворителях имеет место отрыв водорода из С-2 тиопиранового кольца и образование аниона «Б» [364]:



Анион «С» при действии гексаметилфосфотриамида (НМРТ) превращается в анион «Б». Анионы «Б» и «С» при действии алкилгалогенидов образуют продукты алкилирования в положение С-2-тиофенового кольца и С-4-тиопиранового цикла, соответственно [364]. Авторами показана возможность введения трех метильных групп с образованием триметилтиенотиопиранов [364]:



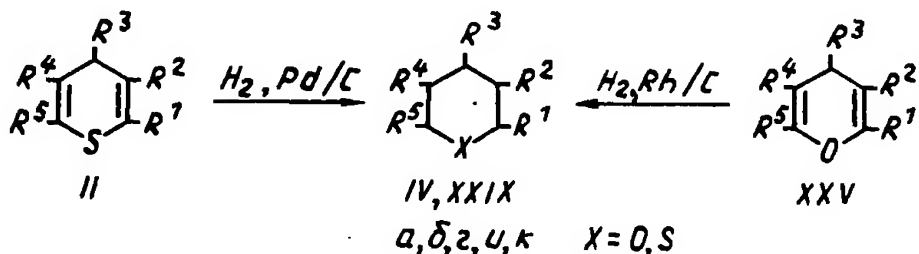
Высокая кислотность тиопиранов, по мнению авторов [359], позволяет предположить, что тиопиран-анионы имеют 6- $\pi$ -электронную систему, а два дополнительных электрона занимают вакантную  $d$ -орбиталь серы [359]. Пиран-анион в силу отсутствия свободных  $d$ -орбиталей у кислорода неустойчив. N-Метил-2, 4, 6-трифенил-1, 2-дигидропиридин ( $pK > 40$ ) в силу низкой кислотности не образует соответствующего аниона [359]. Следует заметить, что мерой кислотности тиопиранов (и их изоэлектронных аналогов) является сродство тиабензол-аниона к протону ( $\Delta E^-$ ).  $\Delta E^-$  коррелирует с  $pK_a$  для 2Н- и 4Н-тиопиранов, 2Н-тиопирандиоксида и 4Н-пирана [275, 360]. Результаты вычислений стандартными методами ППДП/2 показывают, что заселенность  $3dAO$  серы невелика даже по завышенной оценке, свойственной методу. Это позволило заключить, что акцептирования двух дополнительных  $\pi$ -электронов на вакантных  $d$ -орбиталях серы, уменьшающих их число до ароматического секстета, не происходит, так как требуются очень большие затраты энергии [275, 360]. Этот анион можно представить как пентадиенильный, замкнутый  $\delta$ -связями на сернистый мостик. Как и в пиран-анионе  $p\pi$ -сопряжение в нем отсутствует. Донорно-акцепторное взаимодействие  $3d\pi$ -АО серы с  $\pi$ -системой углеродного скелета очень мало и не является причиной повышенной стабильности тиопиран-аниона по сравнению с его кислородным аналогом [275, 360]. Повышенная



кислотность тиопиранового цикла ( $pK_a=20$ ) по сравнению с пирановым ( $pK_a=37$ ) обусловлена, видимо, относительно небольшим изменением его энергии при отрыве протона, а не наличием  $d$ -орбиталей в валентной оболочке серы, как предполагалось ранее [358, 359]. По той же причине способность сульфона 2Н-тиопирана ( $pK_a=14,3$ ) отдавать протон не ниже, чем у цикlopентадиена ( $pK_a=15$ ), высокую кислотность которого объясняют ароматичностью возникающего аниона [275, 360, 361].

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИОПИРАНОВ, ИХ СУЛЬФОНОВ, СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

4Н-Тиопираны гидрируются до тетрагидротиопиранов IV на Pd-катализаторе при комнатной температуре. Однако полное и быстрое насыщение тиопиранового кольца происходит при  $100^\circ$  и 5—6 Мпа в спиртовом растворе с выходами 72—82% [366, 367]:

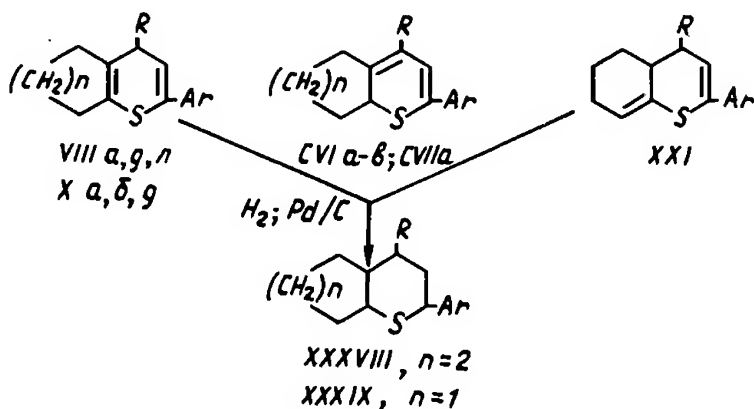


а)  $R^1=R^3=R^5=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=H$ ; б)  $R^1=R^3=R^5=C_6H_5$ ,  $R^3=CH_3$ ,  $R^4=H$ ; г)  $R^1=R^5=C_6H_5$ ,  $R^2=R^4=CH_3$ ,  $R^4=H$ ; и)  $R^1=R^5=C_6H_5$ ,  $R^2=R^3=R^4=H$ ; к)  $R^1=R^5=C_6H_5$ ,  $R^3=CH_3$ ,  $R^4=H$

При гидрировании пиранов XXV с теми же замещающими группами наилучшие выходы (40—45%) получены в присутствии родиевого катализатора при  $40^\circ$  и 2 Мпа. Заниженные выходы тетрагидропиранов объясняются нестабильностью исходных пиранов и частичным их гидрогенолизом в условиях процесса [366, 367]. При гидрировании 2,6-дифенил-4Н-пирана в присутствии родиевого катализатора одновременно с насыщением пиранового цикла происходит исчерпывающее восстановление обеих фенильных групп с образованием 2,6-ди (циклогексил) тетрагидропирана XXIX и (выход 86%) [366]. Менее результативно гидрирование замещенных пиранов в присутствии никеля Ренея. В этом случае наблюдается образование тетрагидропиранов в смеси с разнообразными продуктами расщепления [382, 383, 384].

5,6-Полиметилен-4Н- и 6Н-тиопираны гидрируются в присутствии Pd-катализатора с небольшими скоростями уже при  $20\text{--}50^\circ$  и 5 Мпа. Оптимальными условиями их гидрирования

на 10% Pd/C можно считать температуру 100° и начальное давление 5 Мпа. В этих условиях выходы тиадекалинов достигают 90% [367, 368]:



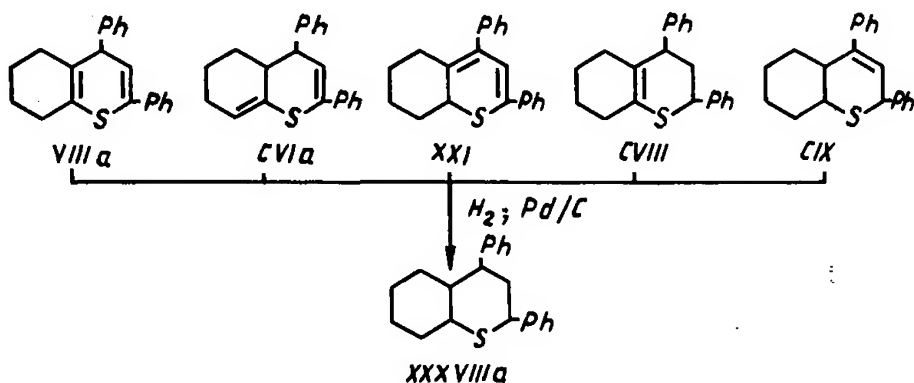
VIII: а)  $R=Ar=C_6H_5$ ,  $n=2$ ; д)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=H$ ,  $n=2$ ;  
л)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=CH_2C_6H_5$ ,  $n=2$ ;

X: а)  $R=Ar=C_6H_5$ ,  $n=1$ ; д)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=CH_2C_6H_5$ ,  $n=1$ ; б)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=H$ ,  $n=1$ ;

CVI: а)  $Ar=R=C_6H_5$ ,  $n=2$ ; б)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=C_6H_4-OCH_3=n$ ,  $n=2$ ; в)  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=C_6H_3(OCH_3)_2$ ,  $n=2$ ;

CVII а)  $R=Ar=C_6H_5$ ,  $n=1$ .

При гидрировании изомеров VIII а, CVI а и XXI и их изологов CVIII, CIX, связанных между собой генетически, образуется один и тот же изомер XXXVIII\* а [90, 367, 368]:



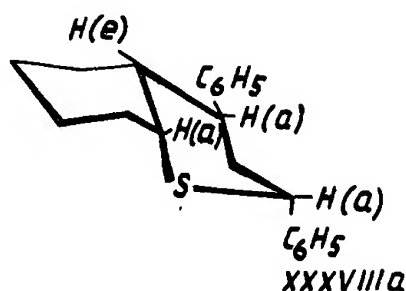
В случае гидрирования сульфидов CVI б, в и их изологов [90, 369] также возникает один из возможных изомеров, свидетельствуя о стереонаправленности процесса. Возникающие сульфиды XXXVIII, XXXIX оказались идентичными полученным

\* Здесь приведены структуры с уточненным с помощью РСА положением двойных связей [121].

при диспропорционировании гидротиохроменов VIII, X, XXI, CVI, CVII при действии кислот.

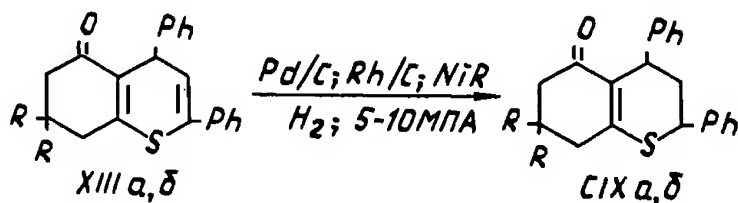
Изучение структуры 3,5-дифенил-тиабицикло-[4, 4, 0]-декана XXXVIII а методом ПМР и с помощью рентгеноструктурного анализа позволило установить цис-цис-цис конфигурацию и предпочтительную конформацию [369].

Возникновение цис-цис-цис-изомера XXXVIII а в различных по своему характеру реакциях — каталитическом гидрировании и диспропорционировании указывает на то, что этот изомер является наиболее энергетически выгодным по сравнению с другими из-за отсутствия заметного взаимодействия между заместителями и гетероатомом [369]:



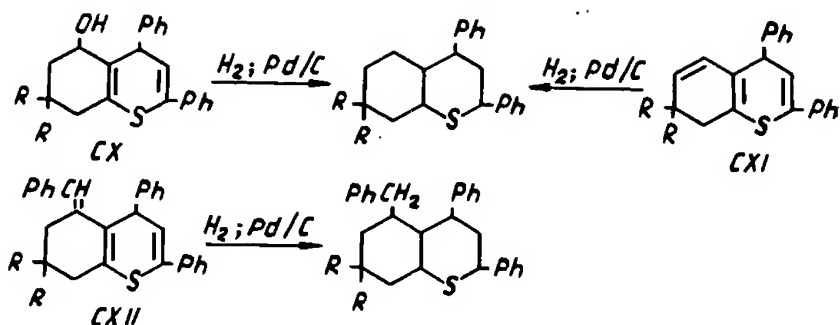
Полученные результаты подтверждают известное положение о том, что при гидрогенизации на Pd/C происходит цис-присоединение водорода.

В указанных выше условиях 5-оксо-5, 6, 7, 8-тетрагидро-4Н-тиохромены XIII а, б подвергаются гидрогенизации с сохранением ангулярной двойной связи и карбонильной группы [367, 370, 371):

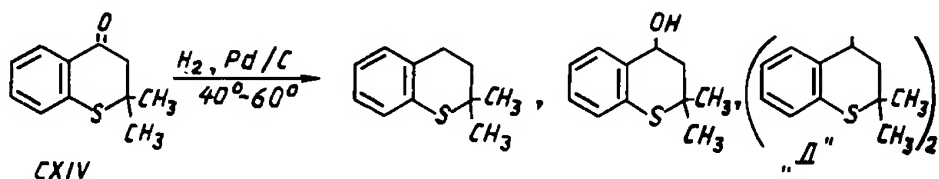


а) R=H, б) R=CH<sub>3</sub>

Полного восстановления соединений XIII а, б не наблюдалось и в присутствии родиевого и никелевого катализаторов в «жестких» условиях (100—150° и начальном давлении водорода 5,07—10,13 Мпа). Основной причиной подобной устойчивости соединений XIII а, б является наличие цепи сопряжения, включающей карбонильную группу и свободные электронные пары серы. Этот вывод подтверждается тем, что 5-гидрокси-гидротиохромены CX, продукты их дегидратации — дигидро-4Н-тиохромены CXI и конденсации CXII, в которых такое сопряжение отсутствует, гидрируются с образованием тиадекалинов [371, 372]:



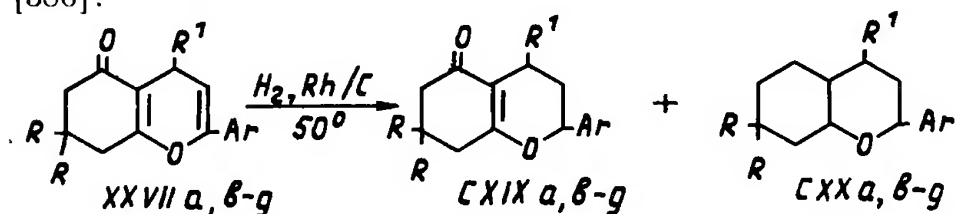
Следует заметить, что карбонильная группа в положении С-4 гетероцикла тioxроманона CXIV при гидрировании на Pd/C в уксусной кислоте или этилацетате способна восстанавливаться [373]:



При гидрировании в среде этилацетата возникает примесь димера «Д».

Каталитическое гидрирование 4-оксо-4Н-хроменов в мягких условиях на платиновом катализаторе сопровождается полным гидрированием карбонильной группы [385].

Гидрогенизация 5-оксо-гидрохроменов XXVII а-г в мягких условиях (при 40—50° и начальном давлении водорода 5,05 Мпа на родиевом катализаторе в этаноле) протекает как с сохранением карбонильной группы и ангулярной связи и образованием 5-оксо-1-оксабицикло-[4. 4. 0]-дец-9-енов CXIX, так и с полным насыщением и образованием пергидрохроменов CXX [386]:

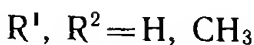
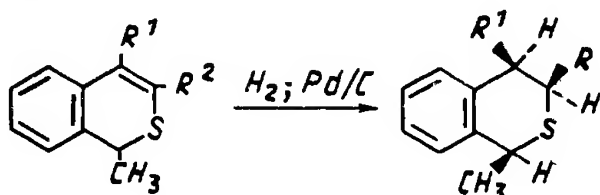


а)  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ; в)  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4$ ; г)  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-\text{п}$ ; д)  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{Ar}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ .

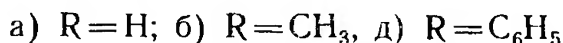
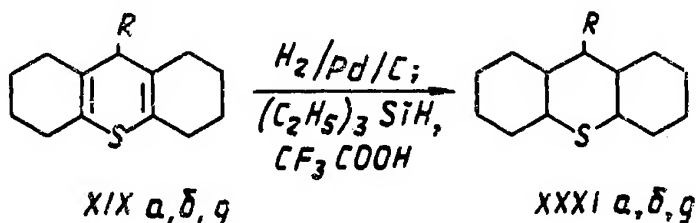
Выходы соединений CXIX, CXX составляют 37—90% и 5—45%, соответственно [386]. Следует отметить большую в сравнении с 4Н-пиранами устойчивость соединений XXVII к гидрогенолизу. Наличие в положении С-2 метоксифенильного заместителя способствует образованию пергидрохроменов CXX г, д, что, видимо, связано с влиянием указанных заместителей на характер адсорбции соединений на катализаторе [386].

При гидрогенизации соединения XXVII а в основном образуется 2,4-дифенил-5-оксо-1-бицикло-[4.4.0]-дец-9-ен СХІХ а (90%) и 5% пергидрохромена СХХ а. Дальнейшее его гидрирование до соединения СХХ а наблюдается лишь при 120°, что, видимо, связано со стерическими факторами [386].

Тиохромены [52, 63, 75, 68] и изотиохромены [374] гидрируются над платиновым и палладиевым катализаторами, образуя цис-изомеры соответствующих тиохроманов и изотиохроманов. Так, гидрирование 3,4-диметил-2Н-тиохромена на Pd/C в этилацетате при 30° протекает стереоселективно с образованием цис-изомера насыщенного сульфида (85%) [75], в то время как 1,3- или 1,4-диметил-2-тиохромены на том же катализаторе при 80° образуют исключительно цис-1,3- или 1,4-диметилизотиохромены [374]:

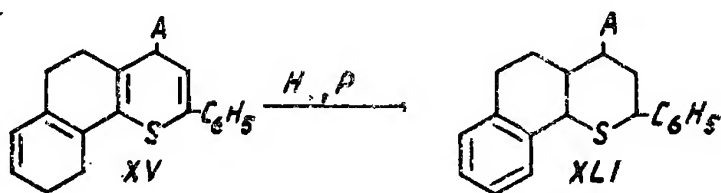


Гидрогенизация 9R-симм-октагидротиоксантенов XIX протекает с небольшой скоростью до пергидротиоксантенов XXXI (10% Pd/C, 50—100°, 5 Мпа):

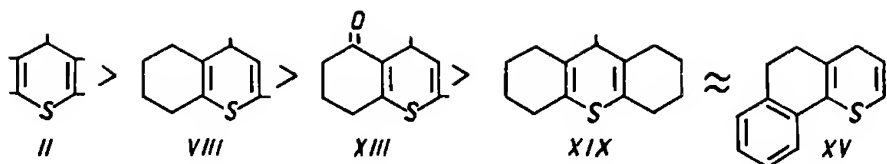


При каталитическом гидрировании сульфида XIX б (R-CH<sub>3</sub>) выделен тот же изомер, что и при его диспропорционировании под влиянием кислот [82, 85, 119].

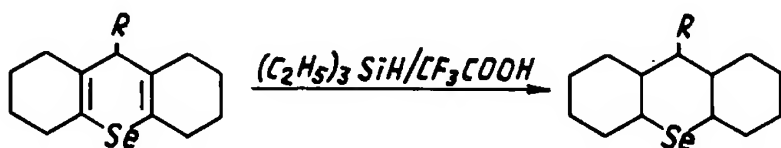
Бензодигидротиохромены XV проявляют значительную устойчивость к гидрогенизации, превращаясь в насыщенные соединения ХLІ в сравнительно жестких условиях (130°, ~ 8 Мпа):



Скорость гидрогенизации на Pd/C соединений, содержащих 4Н-тиопирановый цикл, убывает в следующем ряду [367]:



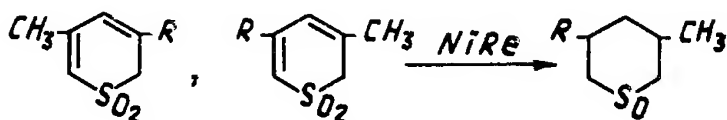
Сульфиды приведенных рядов гладко восстанавливаются в условиях ионного гидрирования при действии ионной пары  $(C_2H_5)_3SiH/CF_3COOH$ , образуя соответствующие соединения, включающие тетрагидротиопирановый цикл [184]. В аналогичных условиях подвергаются ионному гидрированию пирозолопираны XVII [107], 9R-симм-октагидроксантиены XXIV и 9R-симм-октагидроселеноксантиены [184, 375]:



4Н-Тиопираны II к и 9R-симм-октагидротиоксантиены XIX а, б, д восстанавливаются в условиях реакции Клеменсена с образованием 4-метил-2,6-дифенил-тетрагидротиопирана IV к и 9R-пергидротиксантиенов XXXI, соответственно. Видимо, в условиях реакции Клеменсена имеет место диспропорционирование 4Н-тиопиранов, возникающие хлориды симм-октагидротиоксантилия восстанавливаются до 4Н-тиопиранов, в результате процесс необратимо смещается в сторону образования насыщенных сульфидов IV к, XXI а, б, д [110, 376].

Гидрирование сульфонов тиопиранов протекает легче по сравнению с соответствующими тиопиранами, что объясняется меньшим эффектом отравления катализатора. Во всех известных случаях имеет место насыщение двойных связей гетероцикла и сохранение сульфогруппы. В качестве катализаторов чаще используют 5—10% Pd и Pt на угле [380]. Так, гидрирование 3-фенил-2Н-тиопиран-1,1-диоксида в метаноле над палладием на угле дает S,S-диоксид 3-фенил-тетрагидротиопирана, а 2Н-тиохромен-S,S-диоксид превращается в сульфон тиохромана [377].

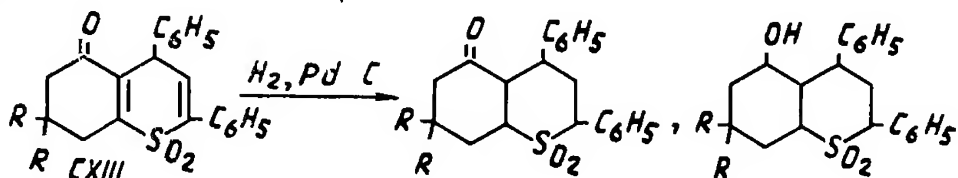
Имеются сведения о гидрировании 2Н-тиопиран-S,S-диоксидов на никеле Ренея при 20° с выходом до 84% S,S-диоксидов-тетрагидротиопиранов [339]:



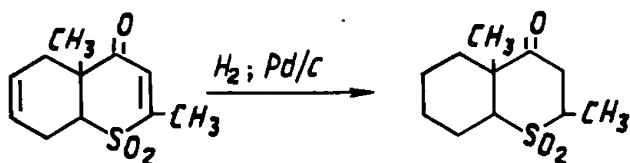
Гидрирование 4Н-дигидротиопиран-S,S-диоксидов на никеле Ренея также проходит с сохранением сульфогруппы [366].

При гидрогенизации 2-метил-4-оксо-4а, 8а, 8а-тетрагидро-1-тиохромен-5,5-диоксида на Pd/C наблюдается сохранение карбонильной группы, в то время как на платине в слабокислой среде происходит ее восстановление до гидроксильной [378].

Важно отметить, что сульфоны 2,4-дифенил-5-оксо-тетрагидро-4Н-тиохроменов CXIII в отличие от соответствующих им сульфидов при гидрогенизации в сравнимых условиях (Pd/C, 70—100°, ~5 Мпа) не сохраняют угловую связь, а при 100° наблюдается восстановление карбонильной группы до гидроксильной [370—372].

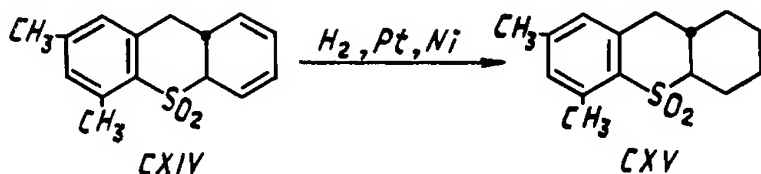


Восстановление двойной связи гетероцикла, находящейся в сопряжении с карбонильной группой в положении С-4, имеет место и при гидрогенизации в присутствии Pd/C диоксидов тетрагидротиохроменов.



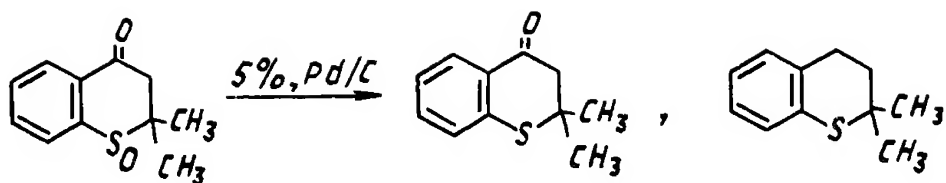
Причем наблюдается первоначальное гидрирование двойной связи, сопряженной с карбонилем [378].

Гидрогенизация 5,7-диметил-транс-4а, 9а-дигидротиоксантиен-5,5-диоксида CXIV на Pt и Ni протекает стереоспецифически с образованием транс-гексагидроксантиен-5,5-диоксида CXV [379]:

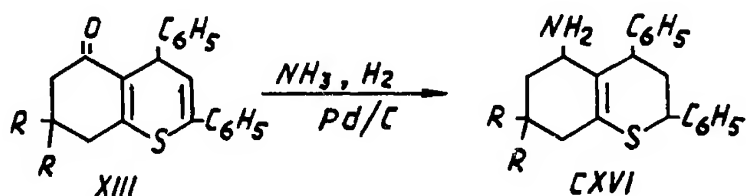


Тогда как гидрогенизация 2, 5, 7-триметил-транс-4а, 9а-дигидротиоксантиендиоксида-10,10, транс- и цис-изомеров 2, 4, 5, 7, 9а-пентаметил-4а, 9а-дигидротиоксантиендиоксида—10,10 протекает стереоспецифически неоднозначно и требует более жестких условий [379].

В отличие от сульфонов сульфоксиды тioxроманона восстанавливаются над Pd/C в этилацетате с образованием соответствующего сульфида. Причем первоначально восстанавливается сульфоксидная группа, затем карбонильная, а при увеличении количества катализатора образуется тioxроман [373]:

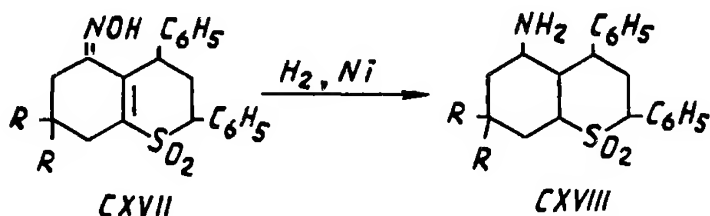


Гидрогенизация соединений ряда 5-оксо-5, 6, 7, 8-тетрагидро-тиохроменов XIII в присутствии аммиака (гидроаминирование) на палладиевом катализаторе при температуре 100°, давлении 6 Мпа приводит к аминированию карбонильной группы и насыщению только одной двойной связи с сохранением ангулярной  $\pi$ -связи. Однако выход гидрохлорида 5-амино-1-тиабицикло-[4.4.0]-деценов CXVI всего 10—12% [381]:



R = H, CH<sub>3</sub>

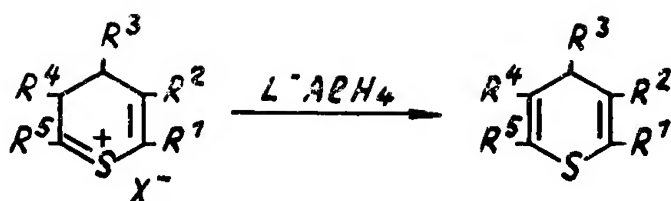
Окисмы гексагидротиохромен-S,S-диоксидов CXVII гладко и с высокими выходами (88%) восстанавливаются на никеле Ренея при 100° и давлении ~ 10 Мпа, образуя 5-аминотиодекалин-S,S-диоксиды CXVIII [381]:



R = H, CH<sub>3</sub>

Восстановление солей тиопирилия и их конденсированных аналогов алюмогидридом лития или боргидридом натрия приводит к 2Н- и (или) 4Н-тиопиранам. Эта реакция служит одним из распространенных способов получения соединений с тиопирановой структурой и была подробно рассмотрена ранее. Здесь же следует отметить, что характер восстановления солей тиопирилия и их конденсированных аналогов объясняется распределением электронной плотности в катионе, которая обусловлена не только наличием атома серы в цикле, но и природой и положением замещающих групп, оказывающих также влияние на направление атаки реагента. Так, алкиларилзамещенные соли тиопирилия и пирилия, имеющие заместители в положениях 2, 6; 2, 3, 6; 2, 3, 5, 6 с алюмогидридом лития образуют только 4Н-тиопираны или 4Н-пираны [83, 84, 136]

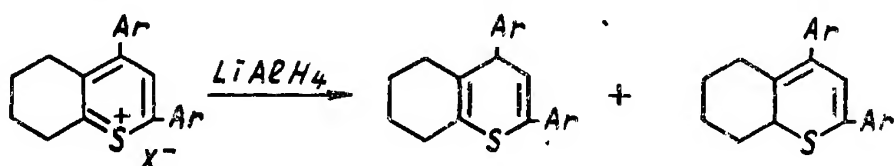




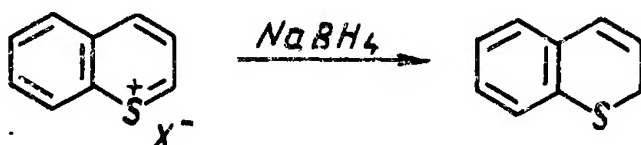
$R^1, R^5 = \text{Ph}; R^3 = \text{H, Ph}; R^2, R^4 = \text{H, CH}_3, \text{Ph}; X = \text{ClO}_4, \text{Cl, BF}_4.$

Конденсированные соли тиопирилия в аналогичных условиях образуют смесь 2Н- и 4Н-тиопиранов [27, 52, 76, 78, 459].

При восстановлении незамещенных в положении С-4 солей 5, 6-три- и тетраметилентиопирилия алюмогидридом лития возникают только 4Н-тиопираны, в тех же условиях замещенные в положении С-4 соли 5, 6-тетраметилентиопирилия образуют смесь 4Н- и 6Н-тиопиранов в соотношении 6:1 [72, 276].



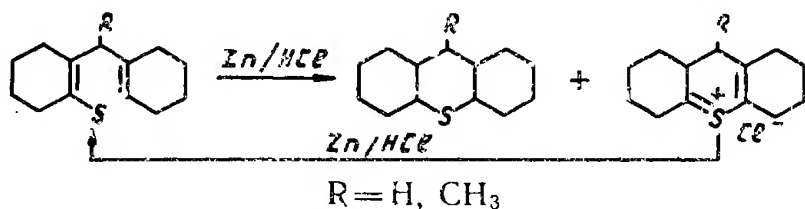
Восстановление солей тиопирилия и бензо-[в]-тиопирилия боргидридом натрия дает только 2Н-тиопираны [52, 300]:



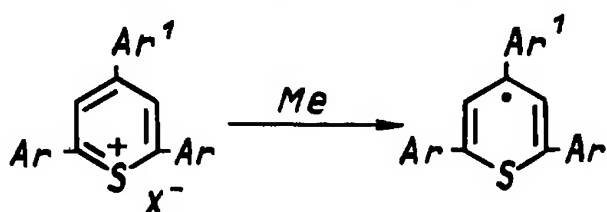
При восстановлении солей тиопирилия по Клеминсену возникают насыщенные циклические сульфиды [460]:



Образование последних, вероятно, следует рассматривать как результат диспропорционирования возникающих тиопиранов. Такое предположение подтверждается возможностью получения циклических сульфидов путем превращения соответствующих тиопиранов в условиях реакции Клеминсена [376]:

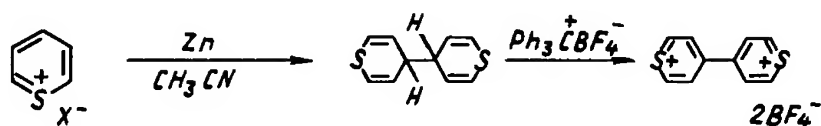


Восстановление солей 2, 4, 6-триарилтиопирилия и пирилия металлами (цинком, магнием, медью, серебром) в инертной среде приводит к образованию соответствующих радикалов [456, 457], окрашивающих раствор в малиновый цвет, который сохраняется в инертной среде в течении нескольких дней и дает интенсивный стабильный синглет в спектре ЭПР.

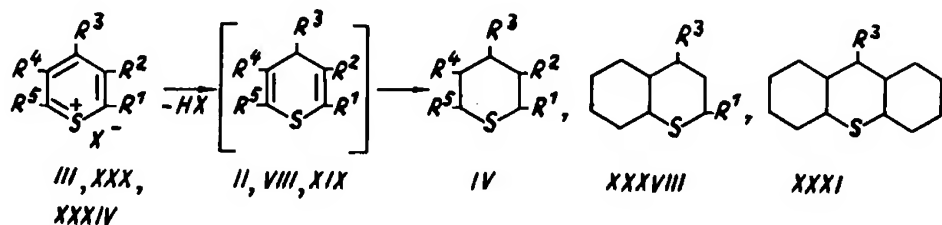


$\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{Ph}$ ;  $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{D}_5$ ;  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{D}_5$ ,  $\text{Ar}' = \text{Ph}$ ;  $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{D}_5$   $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ag}$

При одноэлектронном восстановлении незамещенного катиона тиопирилия цинком в ацетонитриле возникает дитиопиранил, который с трифенилметилфторборатом превращается в соль дитиопирилия [458]:



Разработан способ каталитического восстановления солей тиопирилия III, тетрагидротиохромилия XXIV и симм-октагидротиоксантилия XXX до тиациклогексанов IV, тиадекалинов XXXVIII и пергидротиоксантенов XXXI, соответственно. В качестве катализатора используют 10%  $\text{Pd/C}$ ,  $\text{Pt/C}$  и  $\text{PtO}_2$ . Процесс осуществлялся при температуре 80—100° и начальном давлении водорода 8,1—10,1 Мпа [387]. Выход насыщенных сульфидов IV, XXXVIII, XXXI составляют 65—79%:



$\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ;  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}, \text{Cl}, \text{BF}_4$

Наиболее эффективным оказался 10%  $\text{Pd/C}$ , в присутствии которого соли III, XXXIV, XXX независимо от структуры с высокими выходами превращались в соответствующие насыщенные сульфиды (IV, XXXVIII, XXXI) [387, 388] Испол-

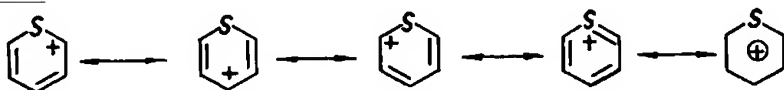
зование в качестве катализаторов  $Pd$  и  $Rh$ , полученных восстановлением солей этих металлов «эфиром Ганча», позволило получить лишь тиациклогексан III ( $R^1=R^5=C_6H_5$ ,  $R^1=R^3=R^4=H$ ) с высоким выходом (78%) в присутствии меньшего количества металла, чем в случае 10%  $Pd/C$ . Катализатор Адамса ( $PtO_2$ ) также не дает преимуществ в сравнении с  $Pd/C$  [387].

Значительное влияние на процесс восстановления оказывает природа аниона. Так, при восстановлении солей 2, 6-дифенилтиопирилия III выход 2, 6-дифенилтиациклогексана IV снижается с изменением аниона в ряду:  $CF_3COO$ ,  $Cl$ ,  $BF_4$ . Видимо, трифторуксусная кислота, выделяющаяся в результате реакции восстановления соли III, обладая сильным протонирующим действием, способствует протеканию процесса по ионному механизму [387]. На примере устойчивых тетрафторборатов III, XXXIV, XXX показано, что строение катиона солей не оказывает существенного влияния на выход насыщенных сульфидов [387]. Процесс восстановления солей тиопирилия III и тетрагидротиохромилия XXXIV происходит через образование 4Н-тиопирановых структур. Так, при восстановлении тетрафторбората 2, 4, 6-трифенилтиопирилия III в мягких условиях ( $30^\circ$ , 4 Мпа) в присутствии 10%  $Pd/C$  с выходом 70% был получен 2, 4, 6-трифенил-4Н-тиопиран II а. При гидрировании в оптимальных условиях тетрафторбората 2, 4-дифенил-5, 6, 7, 8-тетрагидротиохромилия XXXIV а через 4—5 часов в составе реакционной смеси обнаружен 2, 4-дифенил-5, 6, 7, 8-тетрагидро-4Н-тиохромен VIII а. Все насыщенные сульфиды IV, XXXI, XXXVIII оказались идентичными образцам, полученным встречным синтезом при диспропорционировании 4Н-тиопиранов II, тетрагидро-4Н-тиохроменов VIII и 9R-симм-октагидротиоксантенов XIX, что находится в согласии с ионным механизмом гидрогенизации указанных солей [387].

## 4. СВОЙСТВА СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

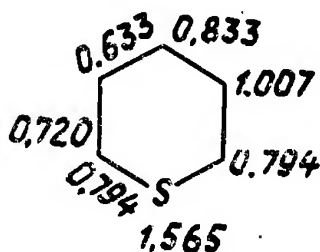
### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТИОНА ТИОПИРИЛИЯ

В современной интерпретации катион тиопирилия подобно катиону пирилия описывается как резонансный гибрид тиониевой и трех карбениевых структур [25, 219, 304, 389—391]:



Эти граничные формулы отражают два основных свойства катиона тиопирилия — ароматичность и тенденцию к взаимодействию с нуклеофильными реагентами. Расчет электронной плотности и порядка связей незамещенного катиона тиопирилия, выполненный еще до того как был осуществлен его синтез, позволил теоретически обосновать направление нуклеофильных реакций. Реакции солей тиопирилия с нуклеофильными реагентами —  $H_2O$ , аминами, реактивами Гриньяра и др. протекают с образованием 2, 4- или 6-замещенных тиопиранов. Вклад тиониевой структуры отражается в реакциях солей тиопирилия с литийорганическими соединениями, нуклеофильная атака которых осуществляется по атому серы [79, 210, 212—216].

Ароматический характер катиона тиопирилия подтверждается относительно высокими значениями величины энергии делокализации (44—46 ккал/моль) и порядков связей [389, 390]:



Молекулярная диаграмма свидетельствует о неравномерном распределении электронной плотности в  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -положениях катиона тиопирилия. Однако в спектре ПМР катиона тиопирилия в отличие от его изоэлектронных аналогов — катионов пирилия и пиридиния — наблюдается наложение сигналов  $\beta$  и  $\gamma$ -протонов, что позволило авторам [330, 392] высказать предположение о равенстве зарядов на  $\beta$  и  $\gamma$ -углеродных атомах и объяснить возможным оттягиванием электронной плотности вакантными  $3d$ -орбиталями серы [394] (табл. 6)

Таблица 6

Значения химических ( $\delta$ )  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -протонов катионов  
пирилия, тиопирилия и пиридиния

Соединение	$\alpha$ -H	$\beta$ -H	$\gamma$ -H	Ссылки
Перхлорат тиопирилия	10,00	8,9	8,9	[330]
	10,20	9,11	9,11	[394]
Перхлорат пирилия	9,50	8,40	—	[392]
	9,70	8,53	9,36	[394]
Перхлорат N-этилпиридиния	8,82	8,22	8,60	[394]

Расчет расширенным методом Хюккеля полученный на основании спектров ПМР перхлоратов тиопирилия пирилия и N-этилпиридиния привел авторов к заключению о существен-

ной роли  $d_{\pi p}$ -сопряжения в катионе тиопирилия [394] Однако этот расчет приводит вопреки ожиданиям к значительному отрицательному заряду на сере и явно завышенному заряду на  $\alpha$ -углеродном атоме [394] (см. табл. 7).

Неэмпирическим методом и методом ССПМО в приближении ППДП/2 установлено, что включение  $3d$ -орбиталей серы в базис почти не меняет распределение электронной плотности в тиопирановом цикле [396].

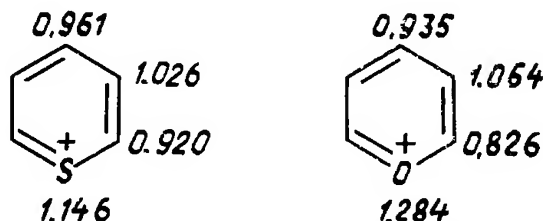
Таблица 7

Заряды на атомах в катионах тиопирилия,  
вычисленные различными методами с учетом и без учета  
<sup>μ</sup> (в скобках)  $3d$ -орбиталей серы

Атом	ab initio [397]	ППДП [395]	PMX [394]
S	0,28 (0,24)	0,27 (0,27)	-2,0 (-1,0)
C <sub>α</sub>	-0,08 (-0,17)	0,02 (0,11)	0,93 (0,88)
C <sub>β</sub>	-0,11 (-0,11)	0,08 (-0,01)	0,26 (-0,04)
C <sub>γ</sub>	-0,06 (-0,05)	0,09 (0,15)	0,33 (0,21)

Вакантные  $3d$ -орбитали серы, видимо, не участвуют в образовании химических связей. Заселенность этих орбиталей в катионе тиопирилия невелика [395 397].

Вывод о существенной роли  $3d$ -орбиталей атома серы не подтверждается и распределением электронных плотностей в катионах пирилия и тиопирилия, вычисленных методом SCF-МО [393]



Сравнение расчетов  $\pi$ -электронного строения катиона тиопирилия, проведенных различными методами, показывает, что относительная величина зарядов на атомах существенно зависит от оценки параметров. Современными методами (abinitio, ППДП/2) получено иное распределение заряда, чем при расчетах в  $\pi$ -приближении. Менее надежными методами являются МОХ и ППП.

Отличительной чертой электронной структуры катиона тиопирилия является приблизительное равенство зарядов на углеродных атомах, причем они малы по величине (табл. 8).  $d$ -Орбитали серы оказывают лишь локальное действие на электронную структуру катиона тиопирилия оттягивая небольшую часть электронной плотности от соседних углеродных атомов [395].

**Распределение  $\pi$ -электронной плотности  
в катионе тиопирилия полученное различными методами [396]**

Атом	МОХ [389]	МОХ [390]	МОХ [398]	ППП [400]	ППП [399]	ППДП/2 [395]	abinitio [397]
S	1,72	1,57	1,48	1,15	1,47	1,54	1,52
C $_{\alpha}$	0,78	0,79	0,85	0,92	0,89	0,91	0,89
C $_{\beta}$	0,96	1,01	0,98	1,03	0,95	0,90	0,95
C $_{\gamma}$	0,80	0,83	0,85	0,69	0,84	0,84	0,81

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Соли тиопирилия поглощают в более длинноволновой области **УФ-спектра**, чем соответствующие соли пирилия и пиридиния [400].

Таблица 9

**УФ-спектры перхлоратов тиопирилия и пирилия [402]**

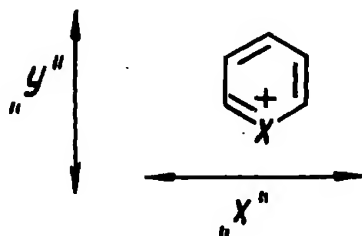
Перхлораты	$\lambda_{\text{max}}$ , нм (log $\epsilon$ )
Тиопирилия	195 (—), 246 (—), 285 (—)
2, 6-Дифенилтиопирилия	254 (4,09), 335 (3,21), 419 (4,11)
2, 4, 6-Трифенилтиопирилия	250 (4,07), 275 (4,06), 375 (4,30), 415 пл (4,20)
Пирилия	2,19 (—), 270 (—)
2, 6-Дифенилпирилия	285 (3,94), 313 пл (3,85), 416 (4,12)
2, 4, 6-Трифенилпирилия	240 (4,05), 282 (4,12), 369 (4,46), 419 (4,31)

Поглощение обусловлено синглет-синглетными  $\pi$ - $\pi^*$  переходами электронов. В соответствии с экспериментальными данными расчеты показывают, что метильные группы в  $\alpha$  и  $\beta$  положениях ведут к bathochromному сдвигу длинноволновой полосы поглощения, а в  $\gamma$  — к hypsochromному [395].

Распределение  $\pi$ -электронной плотности в основном состоянии катиона без заместителей не объясняет влияние метильных групп на его УФ-спектр. Видимо, эффект метильных групп связан с симметрией молекулы, которая определяет вид граничных молекулярных орбиталей [395]. Экспериментально установлено и подтверждено расчетами методом ППП КВ, что фенилзамещенные соли тиопирилия поглощают излучение больших длин волн, чем незамещенный катион тиопирилия. При наличии фенила в четвертом положении катиона появляется дополнительная полоса поглощения (табл. 9). Энергия длинноволновых переходов в фенилзамещенных солях тиопирилия и пирилия приблизительно одинаковы [275].

Расчеты методом ППП КВ свидетельствуют, что дополнительно к поляризованному перпендулярно оси симметрии катионов переходу появляется переход с моментом, направленным вдоль оси симметрии [402]. Обе полосы поглощения, отвечающие этим переходам, почти целиком обусловлены возбуждением электрона на НВМО с первой и второй ВЗМО. Оба перехода сопровождаются сосредоточением электронной плотности на гетероатоме [403]. Отмечается, что длинноволновый переход в катионах сопровождается значительным внутримолекулярным переносом заряда [404].

Арильные заместители в  $\alpha$ -положении приводят к значительному bathochromному сдвигу «X» полосы, в  $\gamma$ -положении — смещают «Y» полосу.



Полоса «Y» смещается в сторону больших длин волн в ряду: катион пирилия, тиопирилия, селенопирилия. Причем,  $\epsilon_{\text{max}}$  в «X» полосе уменьшается, а в «Y» — увеличивается [24, 406].

ПМР-спектр катиона тиопирилия имеет ряд существенных особенностей в сравнении с ПМР-спектрами катиона пирилия и пиридиния (табл. 10). Полосы поглощения катиона тиопирилия смещены в область более слабого поля относительно сигналов в спектрах изоэлектронных аналогов [394].

Таблица 10

Химические сдвиги ( $\delta$ ) спектров ПМР  
перхлораторов тиапирилия (I) пирилия (II)  
и этилпиридиния (III) в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  при 60 мГц [397]

Соединение	I	II	III
$\text{H}_\alpha$	10,20	9,70	8,81
$\text{H}_\beta$	9,11	8,53	8,22
$\text{H}_\gamma$	9,11	9,36	8,60

Несмотря на уменьшение электроотрицательности атома серы в сравнении с кислородом в катионе пирилия, диамагнитного сдвига сигнала  $\alpha$ -протона не происходит, но отмечается парамагнитный сдвиг сигнала  $\beta$ -протона [397, 406]. В результате парамагнитного сдвига в незамещенном катионе тиопирилия имеет место совмещение сигналов протонов  $\beta$  и

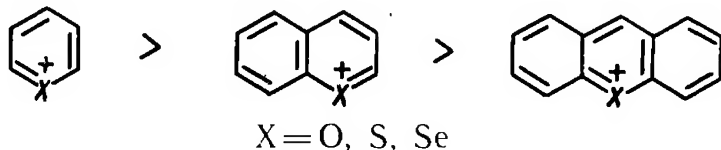
γ-положения, что объясняется равенством зарядов на соответствующих углеродных атомах [397]. Предполагается, что значительная величина химсдвига  $\delta(H_\alpha)$  в спектре катиона тиопирилия связана с магнитной анизотропией атома серы [394, 397]. В работе [407] смещение сигнала  $\alpha$ -протона в слабое поле в ряду катионов пирилия, тиопирилия и селенопирилия объясняется ростом электростатического влияния гетероатома, которое растет симбатно уменьшению электронной плотности на гетероатомах катионов.

### СРАВНИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАТИОНА ТИОПИРИЛИЯ

Исследование равновесных реакций типа:




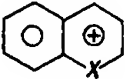
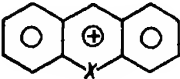
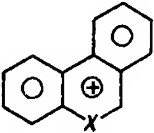
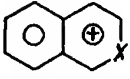
позволили выявить относительную стабильность катионов тиопирилия, пирилия, селенопирилия и их бензо- и дибензо-аналогов. Реакции катионов пирилия и селенопирилия с тиопираном протекают с количественным образованием перхлората тиопирилия [303, 304], в то время как при взаимодействии катиона пирилия с селенопираном, а катиона селенопирилия с пираном наблюдается образование примерно равных количеств соли пирилия и селенопирилия [304]. Эти данные свидетельствуют о большей стабильности катиона тиопирилия в сравнении с катионами пирилия и селенопирилия. Для одного и того же гетероатома в рядах соответствующих бензо- и дибензопроизводных качественно оцененная стабильность растет в ряду [303, 304]:



Однако количественные исследования стабильности катионов бензо- и дибензотиопирилия путем измерения констант  $pK_{R^+}$  равновесия  $R^+ + H_2O \rightleftharpoons ROH + H^+$  свидетельствует о большей стабильности катиона ксантилия в сравнении с катионом хромилия [303, 304]. Большая стабильность катионов тиопирилия, тиохромилия и тиоксантилия в сравнении с кислород- и селенсодержащими аналогами подтверждается данными количественных исследований [303, 304]. Катион тиопирилия более стабилен и в сравнении с карбоциклическим катионом тропилия, для которого  $pK_{R^+} = +4,7$  [303] (табл. 11).



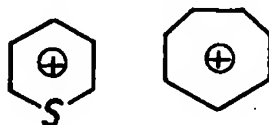
Значения  $pK_{R^+}$  для кислород-, азот-, серу- и селеносодержащих гетероциклических катионов [303, 304]

Катион	$X = O$	$X = S$	$X = Se$	$X = N-CH_3$ [408]
1	2	3	4	5
	< 5/408/	> +6	-	>> 16
	-1,96	+ 3,15	+ 1,20	16,5
	-0,83	-0,21	-1,67	9,86
	-5,96	-1,67	-4,28	11,94
	-	2,17	0,20	-15,3

Константы  $pK_{R^+}$  определены спектрофотометрическим методом с использованием уравнения:

$$pK_{R^+} = C_0 + \lg \frac{[R^+]}{[ROH]}$$

Следует отметить, что существует линейная зависимость между устойчивостью катионов, величиной  $pK_{R^+}$  и энергией делокализации  $\pi$ -электронов ( $\Delta\epsilon$ ): чем выше значение  $pK_{R^+}$ , тем устойчивее катион [409]. Так, например, стабильность катиона тиопирилия в сравнении с катионом тропилия наглядно демонстрируется значениями  $pK_{R^+}$  и  $\Delta\epsilon$  [409]:



$pK_{R^+} 8,7;$   
 $\Delta\epsilon - 2,31\beta;$

$4,7$   
 $- 2,00\beta$

Ароматичность катионов предложено оценивать константой  $K$ , которую получают путем суммирования констант  $k$ , определяемых типом связей и числом  $\pi$ -электронов, участ-

вующих в делокализации. По отношению к бензолу, для которого принято считать  $K=0$ , константа ароматичности  $K$  для катионов тропилия, пирилия и тиопирилия, соответственно равны 100, 97, 80. Энергия делокализации в этих случаях рассчитана методом НМО [258 350]

Степень делокализации заряда в гетерокатионе тем выше, чем выше  $\pi$ -донорная способность гетероатома. Атом кислорода в меньшей степени проявляет  $\pi$ -донорные свойства, чем атомы серы и азота, донорная способность которых примерно одинакова [389, 410].

Этим можно качественно объяснить тот факт, что тиопирилиевый и пиридиниевый гетероциклы значительно более стабильны, чем пирилиевый [391].

По оценке простым методом Хюккеля энергия делокализации катиона тиопирилия равна 46 ккал/моль [389]. Это значение завышено, так как превышает соответствующую величину для бензола и пиридина, однако энергия делокализации тиопирилиевого катиона, по-видимому, велика. Большую величину энергии делокализации имеют фенилзамещенные катионы тиопирилия и его бензопроизводные [411] (табл. 12).

Таблица 12

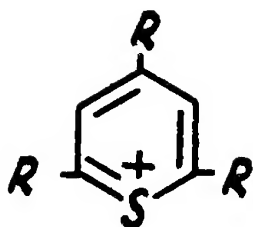
Энергия делокализации в пересчете на один электрон ( $DE^1 = DE/p$ ) тропилия, тиопирилия и его конденсированных производных (в единицах  $\beta$ ) [411]

Соединение	ел	ДЕ	ДЕ <sup>1</sup>	$\rho_{Kr} + [303]$
Тропилий	8,988	2,988	0,427	4,7
Тиопирилий	8,504	2,504	0,417	6
1-Бензотиопирилий	14,265	4,265	0,427	3,17
2-Бензотиопирилий	14,215	4,215	0,422	—
Тиоксантилий	20,034	6,134	0,431	0,21
1-Тиафенантрений	20,030	6,030	0,431	—

Большая степень делокализации  $\pi$ -электронной плотности в тиопирилиевом гетероцикле согласуется с величинами порядков связей [390].

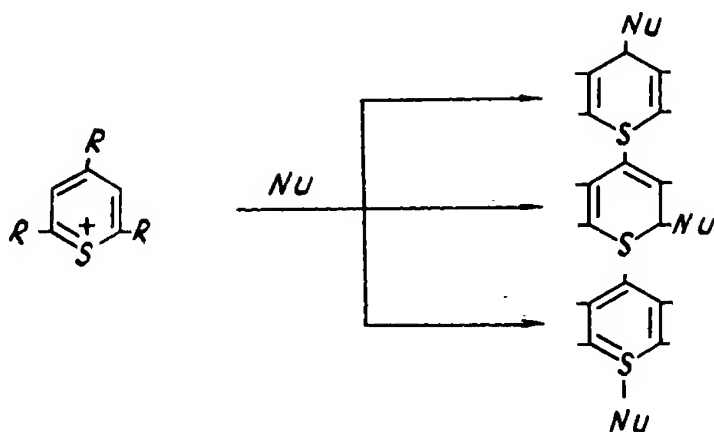
#### РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Как уже отмечалось выше, для солей тиопирилия и их конденсированных аналогов наиболее характерны реакции, связанные с нуклеофильной атакой гетероцикла. Расчет  $\pi$ -электронной плотности катиона тиопирилия свидетельствует о том, что нуклеофильная атака предпочтительна в  $\alpha$ -положение, менее в  $\gamma$ , присоединение нуклеофила в  $\beta$ -положение маловероятно.



$R$	$r$	$\pi_{\Gamma\Gamma}$	$S_{\Gamma}$	$L_{\Gamma}$
H	$\alpha$	0,485	1,927	-1,619
H	$\gamma$	0,3888	1,847	-1,929
	S	0,420	1,197	-2,639
$C_6H_5$	$\alpha$	0,406	1,893	-2,085
	$\gamma$	0,353	1,809	-2,396
	S	0,418	1,423	-2,452

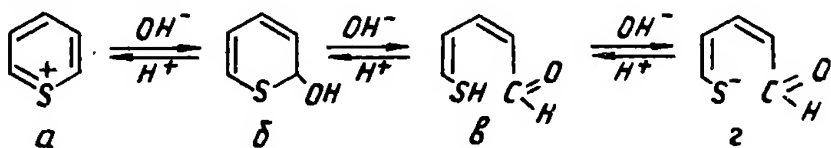
Индексы реакционной способности солей пирилия и тиопирилия, приведенные в работе [389] свидетельствуют о том, что нуклеофильной атаке может подвергаться и атом серы за счет наличия свободных  $d$ -орбиталей



Если в  $\gamma$ -положении имеются заместители XR ( $X=O, S$ ), галоид, то нуклеофил замещает эти группы.

### ДЕЙСТВИЕ ВОДЫ И ГИДРОКСИЛ-ИОНА

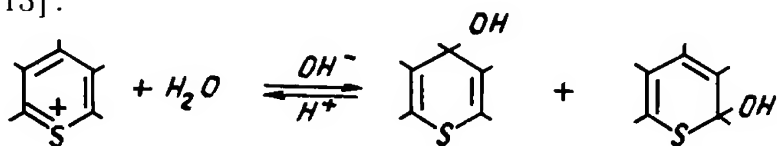
Анализ продуктов гидролиза перхлората тиопирилия методом УФ-спектроскопии показали, что катион тиопирилия остается неизменным до pH 6, и лишь при более высоких значениях pH постепенно наступает гидролиз, что фиксируется спектрофотометрически — исчезают характеристические полосы катиона тиопирилия ( $\lambda_{\max}$  245 284 нм) и появляются новые полосы с  $\lambda_{\max}$  235 и 395 нм [24, 25, 29]. Полный гидролиз соли тиопирилия наблюдается при pH 9. В щелочных растворах при pH 6—11 соли тиопирилия образуют псевдооснования, существующие в виде таутомерной смеси циклической и открытой форм:



Выше рН 11 никаких изменений в спектре не наблюдается [25, 27], и равновесие полностью смещается в сторону образования тиолята. Полосу 395 нм в УФ-спектре продуктов гидролиза перхлората тиопирилия относят к поглощению аниона «г», возникающего в сильно щелочной среде из тиоглутаконового альдегида «в» [24]. Следует отметить, что в литературе нет единого мнения относительно значения для константы  $pK_R$  равновесия катион тиопирилия  $\rightleftharpoons$  псевдооснование [25, 303]. Влияние гетероатома на гидролиз солей проявляется, например, при сравнении поведения в щелочной среде перхлоратов хромилия и тиохромилия. Так, константы  $pK_R$  равновесия катион  $\rightleftharpoons$  псевдооснование для тио- и кислородсодержащих аналогов равны 3,15 и 1,86, соответственно, что объясняется, вероятно, различной степенью участия электронов гетероатомов в сопряжении [412].

Устойчивость катиона тиопирилия в щелочной среде в значительной степени зависит от его электронного состояния, определяемого природой заместителей. Электронодонорные заместители в ароматическом кольце бензотиопирилия стабилизируют катион тиопирилия, электроноакцепторные — делают его менее стабильным [413]. На основании значений  $pK_R$  6,7-замещенного катиона тиохромилия установлено влияние  $CH_3$ ,  $CH_3S$ ,  $CH_3O$  и галоидов (Cl и Br) на его стабильность  $CH_3$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_3S$  группы оказывают стабилизирующее действие, галоиды (Cl, Br) дестабилизируют катион тиохромилия [25].

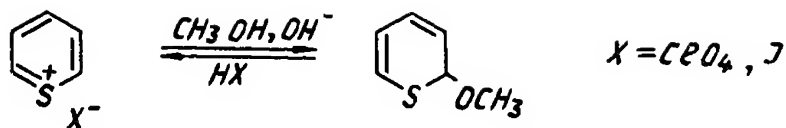
Возникающие при гидролизе солей тиопирилия псевдооснования в зависимости от условий реакции претерпевают вторичные превращения различного характера [25, 27, 232, 412, 413]:



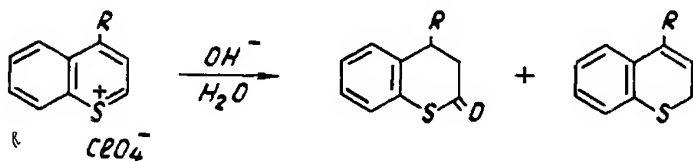
В сильно щелочных условиях псевдооснования переходят в открытые десмотропные формы, которые в кислой среде вновь превращаются в соли тиопирилия.

Имеются сведения [415] об устойчивых к действию кислот продуктов гидролиза перхлоратов 2,6-дифенилпирилия, тиопирилия и тиохромилия — тетрафенилпирианиловых, тиопирианиловых и  $\alpha, \alpha'$ -дитиохромениловых эфиров. Однако эти данные, на наш взгляд, требуют более строгих обоснований, поскольку известно [232], что  $\alpha, \alpha'$ -дитиохромениловый эфир легко превращается в кислой среде в соль тиохромилия.

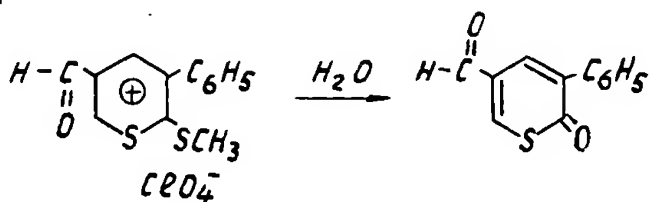
Гидролиз перхлората и иодида тиопирилия в среде метанола при действии бикарбоната натрия приводит к 2-метокси-2H-тиопирану, последний при действии хлорной кислоты превращается в исходный перхлорат тиопирилия [27]:



При гидролизе замещенных в положении С-4 солей тиохромилия возникает смесь тиокумаринов и тиохромена [16, 416]:

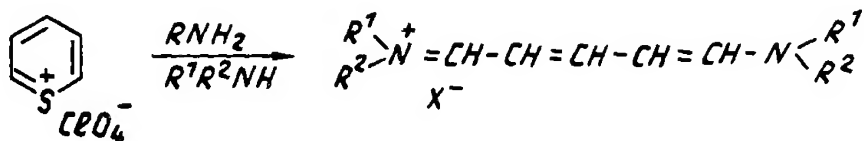


Производные 2Н-тиопиран-2-она образуются при действии воды на перхлорат 2-метилтио-3-фенил-5-формилтиопирилия [43]:



#### РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ С АМИНАМИ

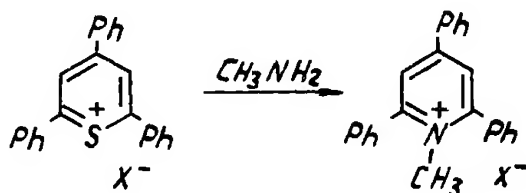
Первичные и вторичные амины при действии на незамещенную соль тиопирилия в среде ацетонитрила приводят к дециклизации катиона и образованию соединений цианинового типа [391, 417]:



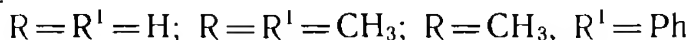
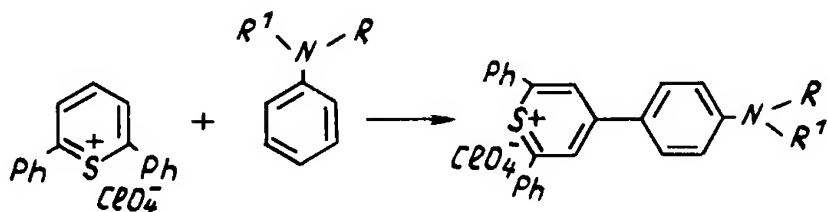
$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{п-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, \text{п-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{OH-п}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-п}; \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{Ph}; \text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4.$

п-Нитроанилин и сульфаниловая кислота не реагируют с катионом тиопирилия в жестких условиях.

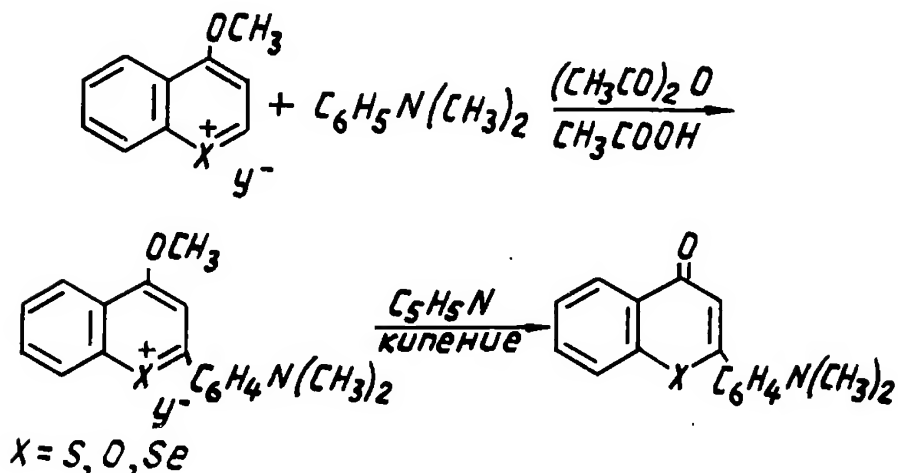
Соли 2, 4, 6-трифенилзамещенного тиопирилия с аминами жирного ряда дают соли пиридиния, но не взаимодействуют, в отличие от солей пирилия, с ариламинами [391]:



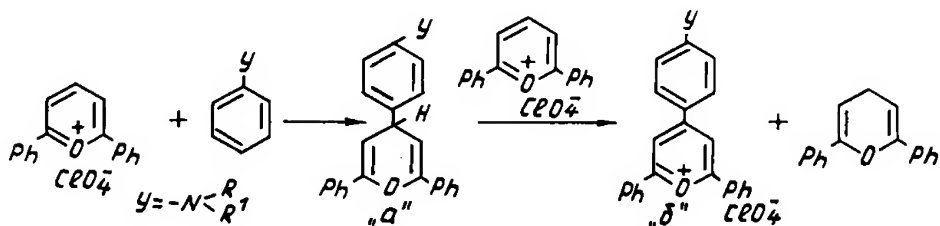
Незамещенные в положении С-2 и С-4 соли тиопирилия в присутствии ацетата натрия в уксусной кислоте вступают в реакции с такими нуклеофильными реагентами как анилин, диметиланилин, *N*-метилдифениламин, антипирин [11]. При этом нуклеофильная атака реагента осуществляется по незамещенному в С-4 положению гетероцикла:



Аналогичный характер носит реакция солей бензотиопирилия и его аналогов с диметиланилином [418]:



В ряду солей пирилия аналогичная реакция получила название пирилирования [419, 420]. Поскольку в составе продуктов реакции содержится 2,6-дифенил-4Н-пиран, авторы предлагают следующую возможную схему реакции пирилирования [419, 420]:

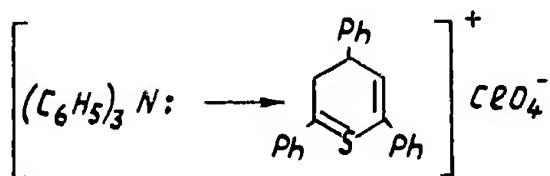


Первоначально возникающий пиран «а» в присутствии избытка перхлората 2,6-дифенилпирилия теряет гидрид-ион, превращаясь в пирилевый катион «б». Перхлорат 2,6-ди-

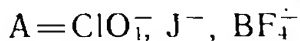
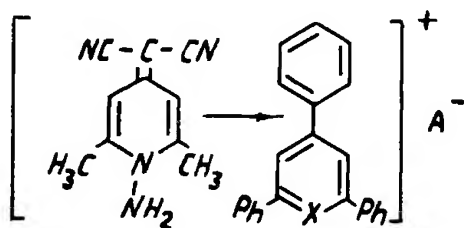
фенилпирилия реагирует с N-метилиндолом без катализатора, образуя наряду с перхлоратом 4-индолил-2,6-дифенилпирилия 2,6-дифенил-4Н-пиран [420], что подтверждает приведенную выше схему реакции пирилирования.

**С третичными аминами** — трифениламином, диэтиламином и другими подобными соединениями, являющиеся нейтральными донорами, соли 2, 4, 6-трифенилзамещенного пирилия и тиопирилия образуют, так называемые, комплексы с переносом заряда [421]. Так, перхлорат 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с трифениламином образует кристаллический комплекс 1:1, который дает полосы поглощения при 500—600 нм и распадается на исходные компоненты в растворе ацетонитрила.

Для комплекса в твердом состоянии характерная эмиссия при 475 нм не наблюдается, но появляется при 850 нм с максимумом экстинкции при 640 нм, которую относят к эмиссии комплекса с переносом заряда:



Аналогичные комплексы 2, 4, 6-трифенилтиопирилия и пирилия образуются с N-амино-4 (дицианометил)-2,6 диметил-1,4-дигидропиридином (ADCN):



Эмиссионные максимумы этих соединений находятся в области 700—850 нм.

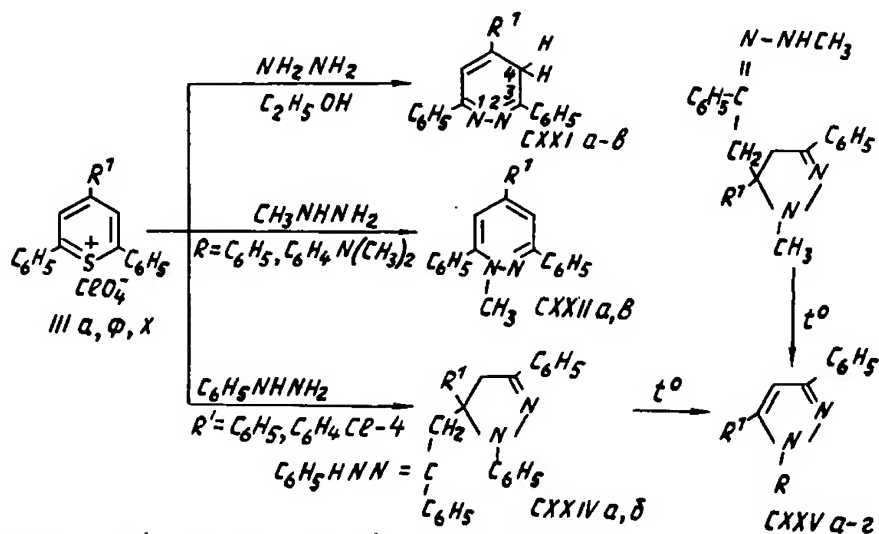
Комплексы перхлората 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с TCNQ [422] проявляют магнитную проводимость на 12 порядков выше, чем комплексы с ADCN [421].

Впоследствии было высказано предположение, что реакция катиона тиопирилия с такими нуклеофильными реагентами как амины и карбанионы (из метиленактивных соединений) также протекают через образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между реагентами [423], однако, зарегистрировать их спектроскопически не удастся вследствие быстрого течения реакции.

Способность катиона тиопирилия, представляющего собой бл-электронную систему, формально структуру бензола, в

котором  $-\text{CH}=\text{}$  группа замещена на  $-\text{S}^+=$ , вести себя как  $\pi$ -акцептор при образовании КПЗ весьма интересна, поскольку бензол, как известно, является  $\pi$ -донором. В отличие от изоэлектронных аналогов (иона N-метилпиридиния и бензола) катион тиопирилия образует КПЗ и с олефинами. Появление двух полос поглощения ПЗ объясняется существованием двух близко расположенных свободных орбиталей в катионе тиопирилия. Величина разности энергий между нижней и второй нижней свободными орбиталями, вычисленная по методу SCF, составляет 1,065 эв, что хорошо согласуется с найденным экспериментальным значением 1,06 эв для разницы энергий между двумя поглощениями ПЗ. На этом основании сделан вывод о том, что ион тиопирилия действует как  $\pi$ -акцептор, а две полосы поглощения ПЗ, наблюдаемые для системы: ион тиопирилия — олефин, обусловлены электронными переходами с верхнего занятого уровня олефина на нижний и второй нижний свободные уровни иона тиопирилия [423].

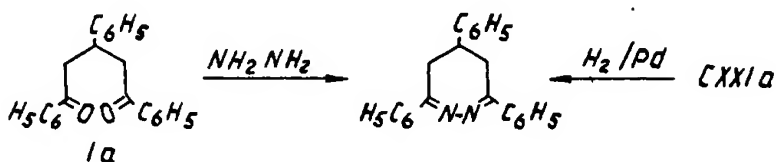
**Реакции солей тиопирилия с R-гидразинами** представляют большой интерес [424]. В зависимости от условий реакции и значений радикала (H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) в гидразинах имеет место расширение либо сужение гетероцикла с образованием соединений ряда диазепина — 1,2-(4H) CXXI а, б, в либо 1,2-(1H)-диазепинов CXXII а, в, пиразолинов CXXIII а, в, либо пиразолов CXXV а, б [424]



- III: а)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; ф)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-п}$ ;  
 х)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-п}$ ;  
 CXXI—CXXIV: а)  $\text{R}^1 = \text{H}$ ; б)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-п}$ ;  
 в)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-п}$ ;  
 CXXV: а)  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; б)  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  
 $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-п}$ ; в)  $\text{R} = \text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; г)  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  
 $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-п}$

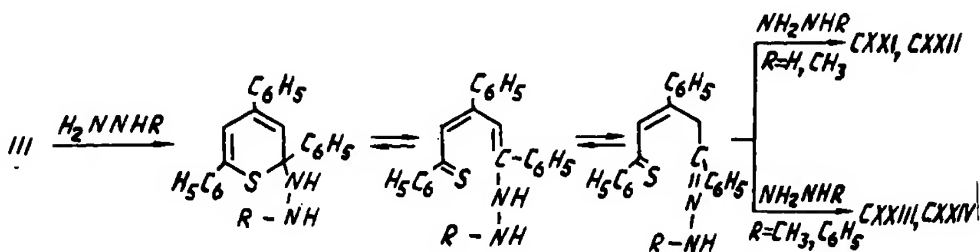


При гидрировании диазепина СХХІ а возникает продукт, идентичный образцу, полученному из соответствующего 1,5-дикетона І а и гидразингидрата [427]:

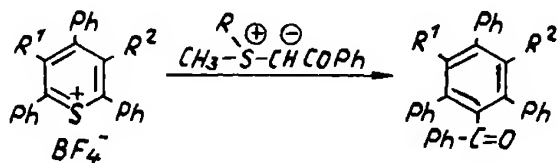


1,2-(1Н)-Диазепин СХХІІ а неустойчив и при синтезе необходимо строго соблюдать условия, так как процесс осложняется образованием пиразолинов СХХІІІ а, в. При действии фенилгидразина на соли тиопирилия в аналогичных условиях возникают только пиразолины СХХІV а, б. В бензольной суспензии соли тиопирилия ІІІ а, ф, х с фенилгидразином превращаются только в пиразолы СХХV в, г. Пиразолины СХХІІІ и СХХІV при нагревании легко превращаются в пиразолы СХХV а-г.

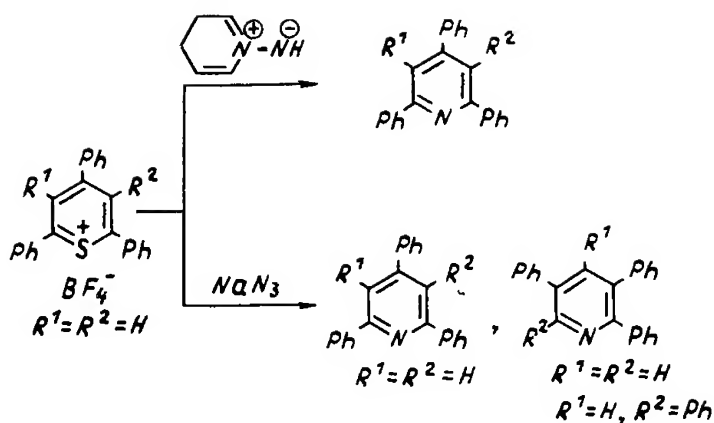
Как и в случае реакций солей пирилия с R-гидразинами [428], предполагается следующий механизм реакции [424]:



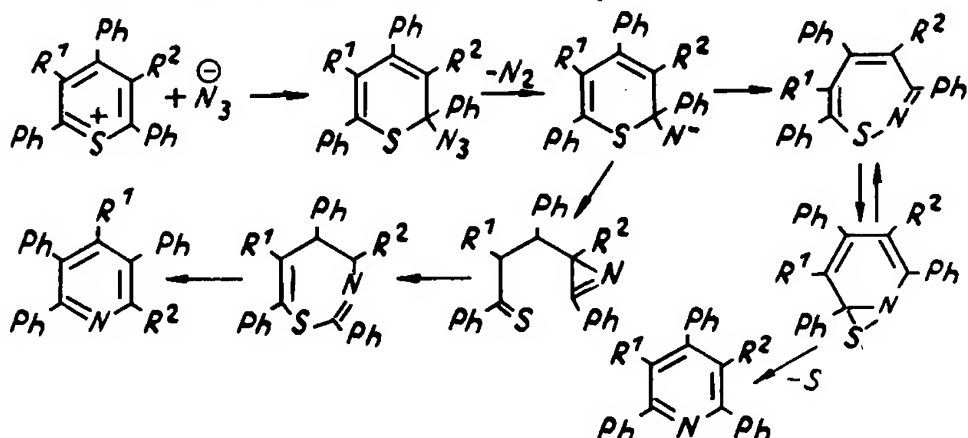
Замещение гетероатома в солях тиопирилия возможно также в реакциях с другими нуклеофильными реагентами. При взаимодействии солей тиопирилия с илдоподобными соединениями — галогенидами, диметил- или метилфенилсульфония образуются бензоилпроизводные бензола [425]:



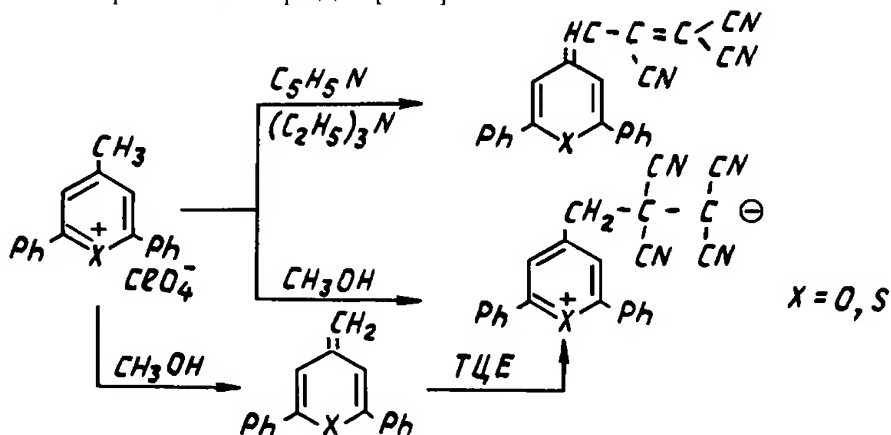
При действии азиды натрия соли тиопирилия превращаются в пиридины, причем характерной особенностью этих реакций является образование изомерных пиридинов.



Возможность образования указанных изомеров объясняется следующим механизмом реакции [425]:



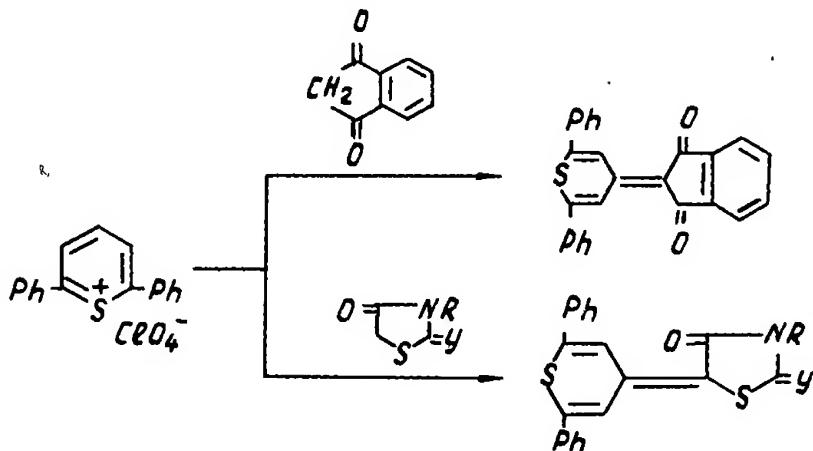
**Нуклеофильные реакции с тетрацианэтиленом (ТЦЕ)** для солей тиопирилия, содержащих в положении С-2 или С-4 метильную группу, протекают с ее участием, причем в зависимости от растворителя продуктами реакции могут быть либо трицианопропелиденовые производные тиопиранов, либо соли с переносом заряда [426]:



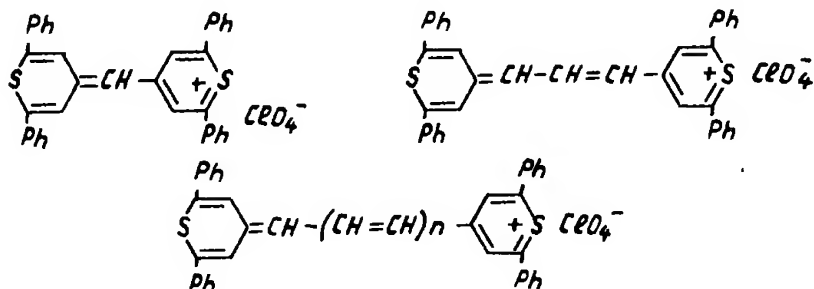
Аналогичные реакции характерны и для метилзамещенных солей пирилия и флавилия [426].

## РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ С МЕТИЛЕНАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

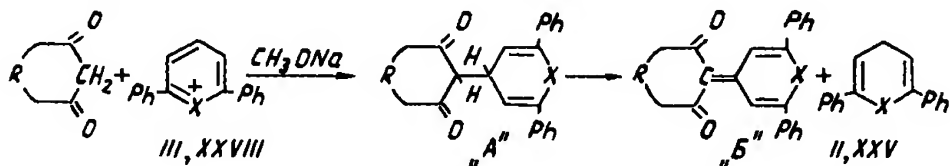
Соли тиопирилия, не содержащие заместителей в положениях С-2 и С-4, вступают в нуклеофильные реакции с метиленактивными соединениями — индандионом, барбитуровой и роданиновой кислотами, метилфенилпиразолоном [11], тиазолидонами [429] и другими в присутствии ацетата натрия в уксусной кислоте, а в случае тиазолидонов может протекать без катализатора в среде ДМФА:

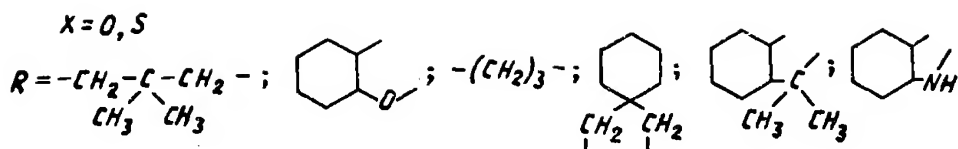


Реакция с тиазолидонами осуществляется при кипячении реагентов в ацетонитриле или диметилформамиде [429]. В аналогичных условиях перхлорат 2, 6-дифенилтиопирилия вступает в реакцию с малоновой, глутаконовой и пиперилиденкарбоновой кислотами. Процесс сопровождается «двойным» дегидрированием и декарбоксилированием, в результате образуются перхлораты моно-, три- и пентаметиленцианина, соответственно [11]:



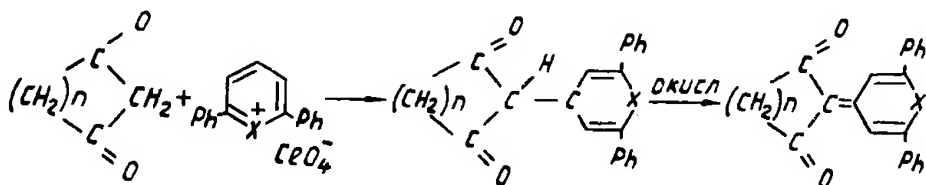
Перхлораты 2, 6-дифенилпирилия и тиопирилия взаимодействуют с 1, 3-дикетонами различного строения в присутствии основных катализаторов —  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  и других [430, 431]:



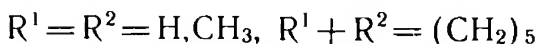
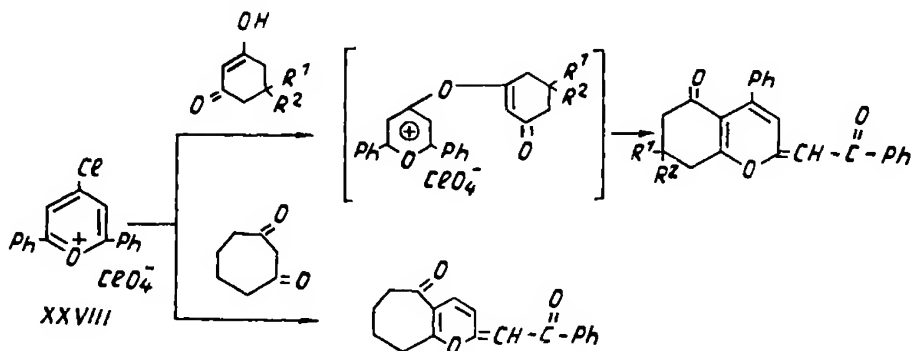


По мнению авторов [430, 431], образование 2,6-дифенилпирана XXV является результатом дегидрирующего действия соли пирилия XXVIII на соединение «А», возникающего при нуклеофильном присоединении 1,3-дикетона к катиону пирилия, в связи с чем в указанных реакциях соль пирилия XXVIII берется в избытке. Аналогичные реакции солей тиопирилия проводят в уксусной кислоте в присутствии ацетата калия.

Как и следовало ожидать, более сложные циклические 1,3-дикетоны [ $R = (CH_2)_{4-9}$ ] менее активно вступают в реакции нуклеофильного присоединения с солями пирилия и тиопирилия. В этих случаях возникающие продукты присоединения «А» не дегидратируются за счет имеющегося в реакционной смеси избытка соли тиопирилия [430, 431]. Соответствующие соединения с сопряженными экзоциклическими связями возникают только при введении окислителей —  $K_3[Fe(CN)_6]$  и других.



При взаимодействии перхлората 4-хлор-2,6-дифенилпирилия с димедоном, дигидрорезорцином и 4-спиробициклогександионом реакция осуществляется за счет енольной формы 1,3-дикетонов и в результате последующего раскрытия пиранового цикла образуются замещенные 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-2Н-хромена:

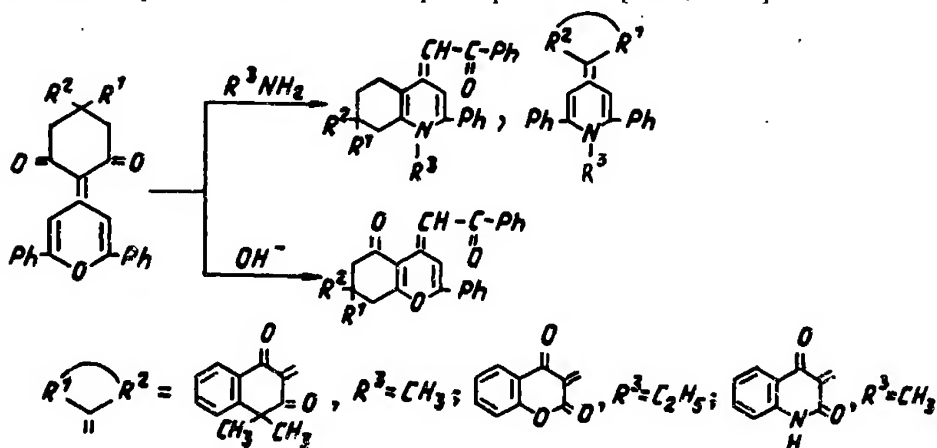


Реакция протекает под влиянием пиридина или триэтиламина.

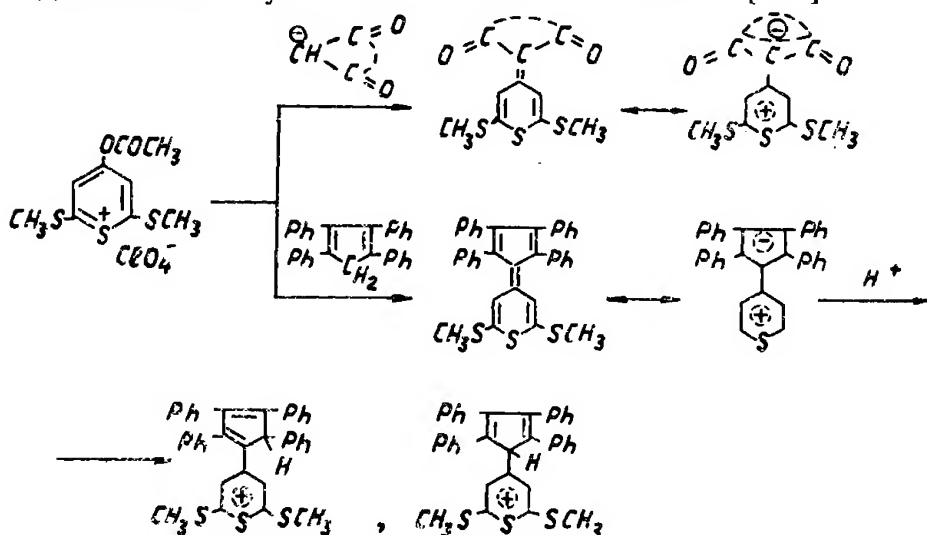
Перхлорат XXVIII с указанными 1,3-дикетонами в аналогичных условиях образует соответствующие тиопирианили-

денцикландионы. Образование пиранилиденцикландионов наблюдается при взаимодействии 4-метоксизамещенных солей пирилия с шестичленными 1,3-дикетонами в присутствии триэтиламина [430, 431].

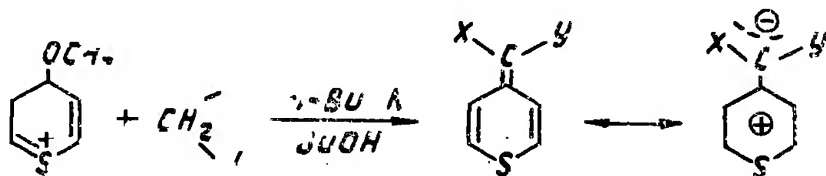
Следует заметить, что пиранилиденцикландионы в присутствии первичных аминов превращаются в замещенные 5-оксо-5, 6, 7, 8-гексагидро-N-R-хинолины и конденсированные 4-или-деновые производные дигидропиридина [430, 431]:



Аналогичные превращения наблюдаются для солей 4-хлор- и 4-ацетокси-2, 6-бис(метилтио)пирилия с указанными 1, 3-дикетонами в условиях основного катализа [430]:

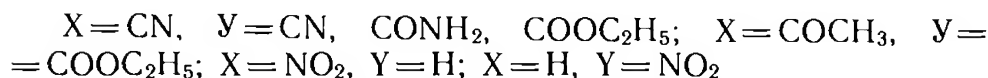
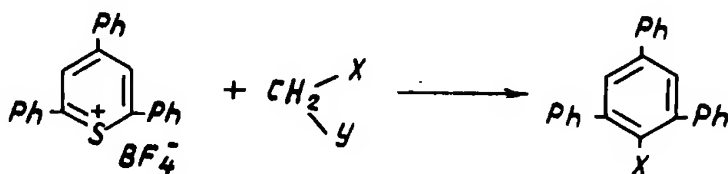


При взаимодействии перхлората 4-метокситиопирилия с некоторыми метиленактивными соединениями в присутствии т-бутилата калия образуются фульвены [391]:

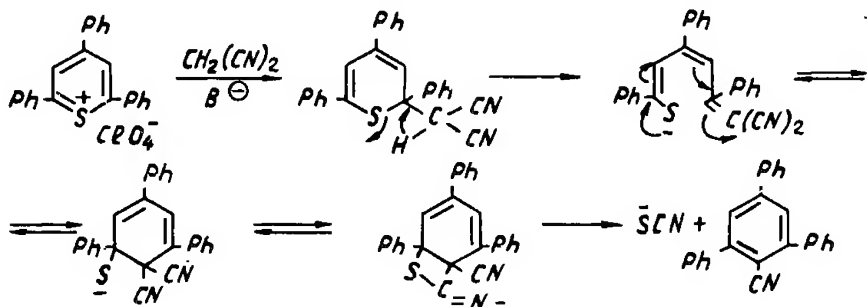




Приведенные выше реакции солей тиопирилия с метилен-активными соединениями осуществляются по типу присоединения с сохранением серусодержащего гетероцикла. Долгое время считали, что соли тиопирилия в отличие от кислородных аналогов [176, 432] не способны обменивать атом серы на углерод в реакциях с метиленактивными соединениями типа нитрометана, ацетилаcetона, малонового эфира [176]. Однако систематические исследования показали, что некоторые соли тиопирилия могут взаимодействовать с метиленактивными соединениями с образованием карбоциклических соединений [392, 433, 434]. Так, в случае реакции тетрафторбората 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с нитрометаном при действии щелочи образуется 2, 4, 6-трифенил-1-нитробензол, а в присутствии кислоты возникает 1, 3, 5-трифенилбензол [433]. Образование замещенных трифенилбензолов наблюдается и при взаимодействии с соединениями, содержащими метиленактивные группы, под влиянием трет-бутилата калия в бутиловом спирте либо этилдиизопропиламина [433]:



Аналогично протекает реакция динитрила малоновой кислоты с перхлоратом 2, 4, 6 три-(п-метоксифенил)-тиопирилия в присутствии этилдиизопропиламина [434]. В последнем случае в продуктах реакции обнаружен тиоционат-ион, образование которого позволило авторам представить механизм реакции в виде следующей схемы:



Атака нуклеофила в данном случае возможна в  $\alpha$ -положение катиона, хотя  $\pi$ -электронные плотности ( $q_r$ ), рассчитанные методом МО Хюккеля свидетельствуют, что наибольший положительный заряд сосредоточен на атоме серы [433]. Индексы реакционной способности, такие как сверхделокали-

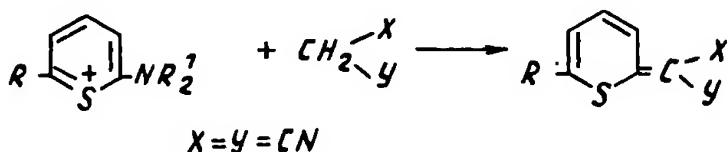
зуемость ( $sr$ ) и энергия делокализации ( $zr$ ) подтверждают, что нуклеофильная атака должна иметь место в  $\alpha$ -положении катиона 2, 4, 6-трифенилтиопирилия [433] (табл. 13).

Таблица 13

Величина  $\pi$ -электронной плотности ( $qr$ );  
сверхлокализуемости ( $sr$ ) и энергии локализации ( $zr$ )  
для катиона 2, 4, 6-трифенилтиопирилия [433]

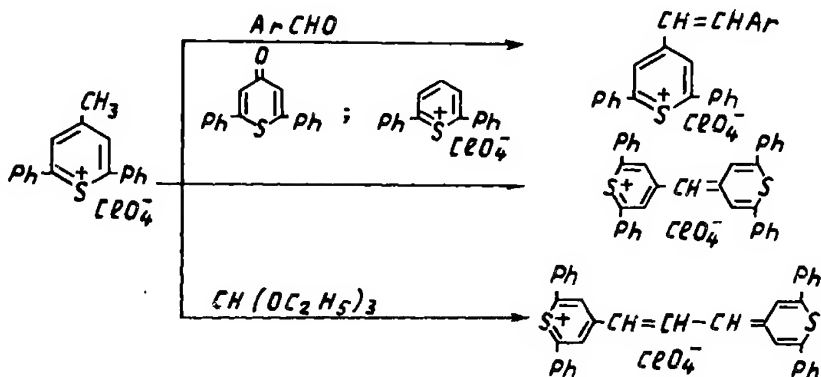
Параметры	Сера	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$qr$	1,603	0,857	1,008	0,887
$sr$	1,493	1,893	1,021	1,809
$zr (-\beta)$	2,452	2,085	2,421	2,396

Перхлораты тиопирилия, содержащие в положении С-2 диалкиламиногруппу, взаимодействуют с метиленактивными соединениями в присутствии триэтиламина с сохранением гетероцикла [238]:

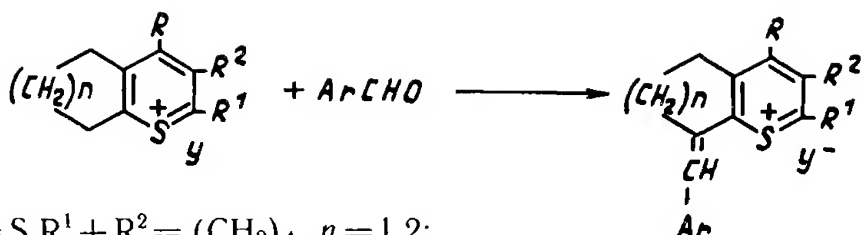


### РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Реакции конденсации солей тиопирилия, имеющих метильную группу в положении С-2 или С-4, с альдегидами, кетонами, тиопиронами, а также с незамещенным в положении С-2 или С-4 катионом тиопирилия протекает, подобно солям пирилия, под влиянием уксусного ангидрида с образованием соответствующих солей метинцианина [10, 11, 429]:



Конденсированные производные солей тиопирилия и их кислородные аналоги с ароматическими альдегидами образуют монометинцианины [435]:



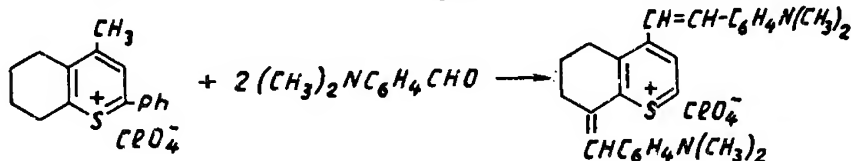
$X = S, R^1 + R^2 = (CH_2)_4, n = 1, 2;$

$X = S, R^1 = Ph, n = 2; X = S, R = C_6H_4(OCH_3)_2 - 3,4, n = 1, 2;$

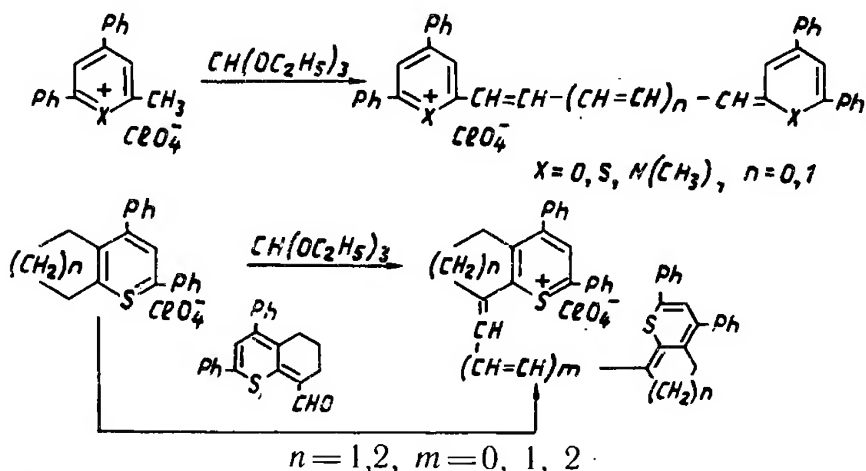
$Ar = C_6H_4N(CH_3)_2, C_6H_4OCH_3 - 4, C_6H_4-OH - 4, C_6H_4(OCH_3)_2 - 2, 3;$

$Y = ClO_4, Br, J.$

Перхлорат 4-метил-2-фенил-5, 6-тетраметиленил тиопирилия способен конденсироваться с двумя молями альдегида:

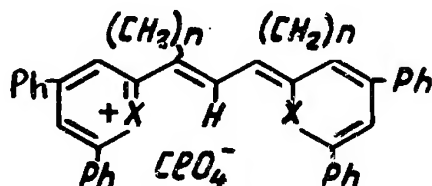


Реакции метилзамещенных солей тиопирилия, а также три- и тетраметилентиопирилия и их кислородных аналогов с орто-муравьиным эфиром позволяют получать полиметилентиопирилометинцианины [436, 437]:



Введение полиметиленовых групп приводит к углублению окраски, причем влияние этиленовых групп больше, чем триметиленовых. Наибольший эффект наблюдается для производных пиридина. В отличие от незамещенных красители с полиметиленовыми «мостиками» имеют закрепленную ди—цис—конформацию полиметиленовой цепи [43];

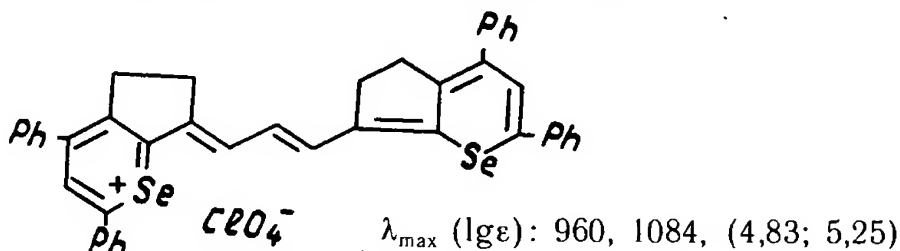
$X = O, S, N-CH_3; n = 2, 3.$



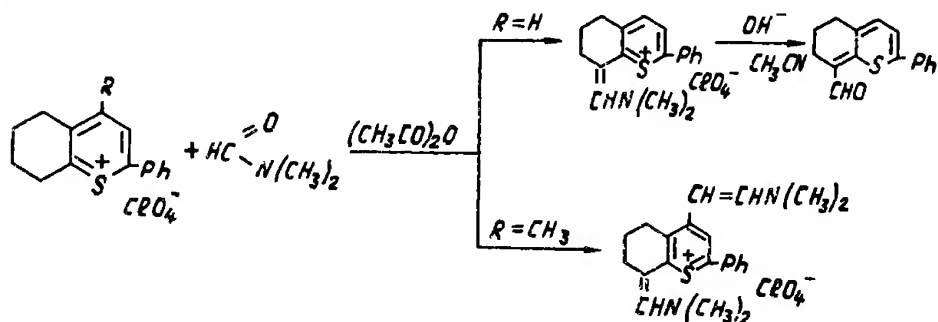


В случае производных пиридина такая конформация не может быть плоской из-за пространственных препятствий, что приводит к большим батохромным эффектам.

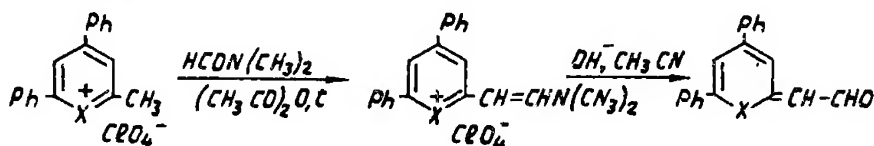
Селенопирилокарбоцианиновые красители имеют наиболее длинноволновую область поглощения полиметиленовой цепочки:



Представляют интерес продукты конденсации диметилформамида с солями тетраметилентиопирилия [436, 438]:

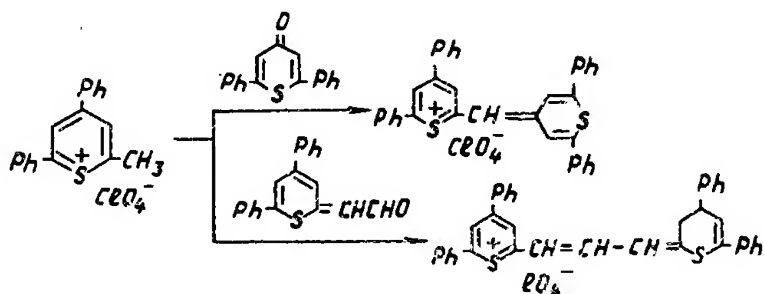


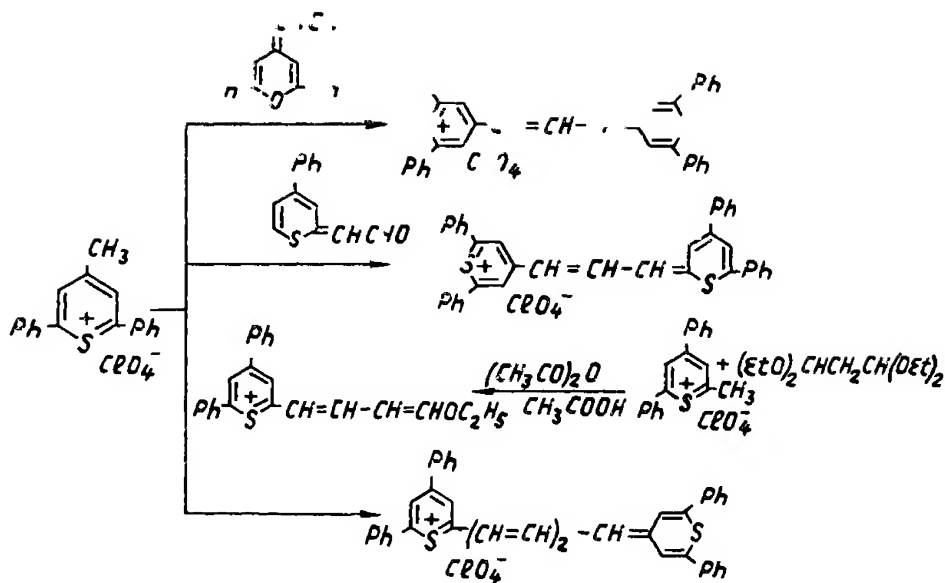
При наличии в положении С-4 метильной группы последняя также вступает в конденсацию с диметилформамидом. Аналогичные продукты возникают при конденсации перхлората 2-метил-4, 6-дифенил-тиопирилия и пирилия с диметилформамидом (439).



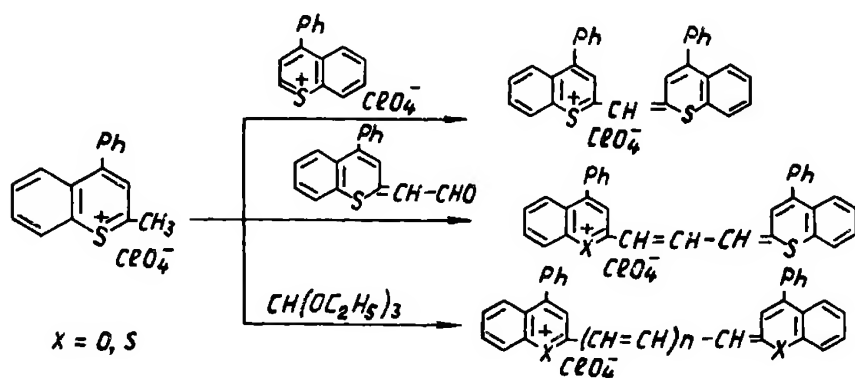
При действии оснований в ацетонитриле образующиеся продукты конденсации подвергаются дезалкиламинированию, давая соответствующие альдегиды.

Изучены спектральные характеристики тетрафенилзамещенных пирилоцианинов, их тиопирилиевых и пиридиниевых аналогов, полученных в результате ниже приведенных реакций [439]:

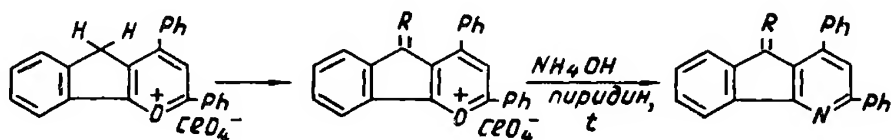


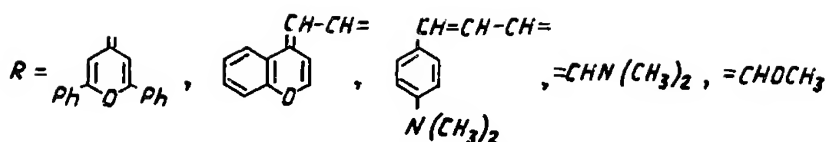


Аналогичные реакции конденсации характерны и для метилзамещенных солей хромиллия и тиохромиллия [440]:



Описанные выше реакции конденсации солей пирилия, тиопирилия и их конденсированных аналогов осуществляются за счет метильных и метиленовых групп в  $\alpha$  и  $\gamma$ -положениях гетероцикла. В работе [441] показана способность метиленовой группы в  $\beta$ -положении вступать в реакции конденсации. Так, перхлораты 2,4-дифенил-5Н-индено [2. 1-в] пирилия, 8Н-индено [1. 2-в]-бензо [1] хромиллия и их сернистые аналоги конденсируются с 2,6-дифенилпирано-4-оном, 4-формилметил-4Н-флавроном, п-диметиламинокоричным альдегидом, диметилформамидом и ортомуравьиным эфиром при нагревании в уксусном ангидриде [441]:

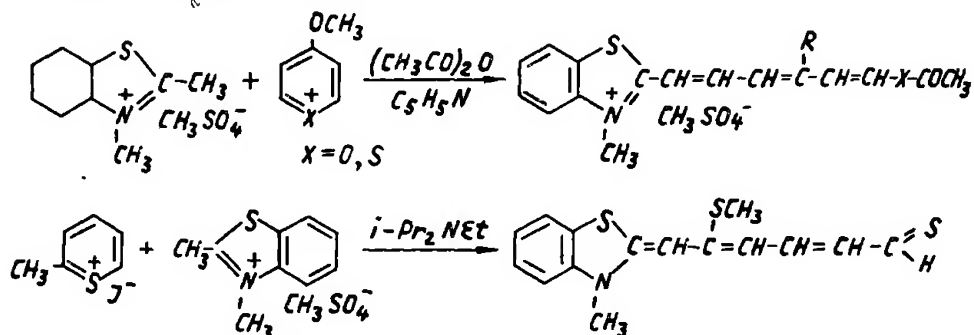




При действии концентрированных растворов гидроксида аммония в пиридине получены соответствующие пиридиновые производные.

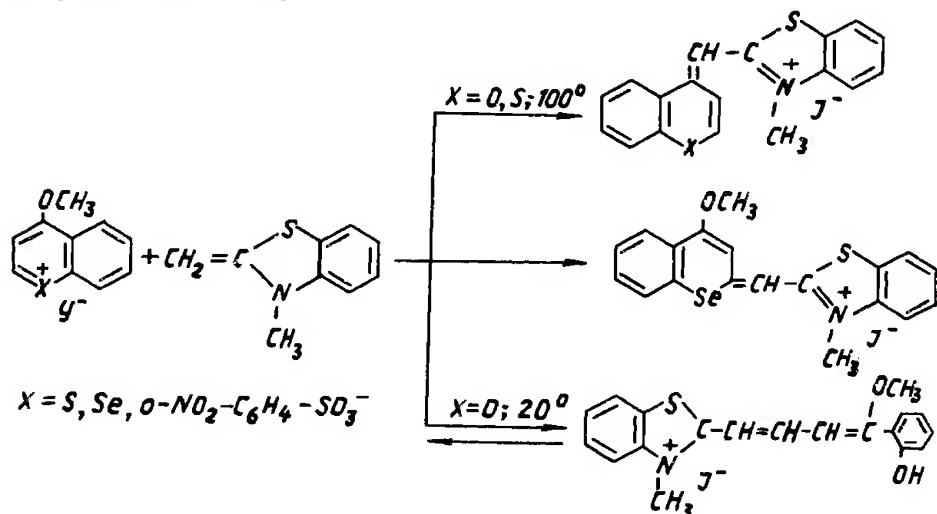
### РЕАКЦИИ 4-R-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Реакции конденсации 4-метокси-, 2-метилтиозамещенных солей пирилия и тиопирилия, а также их незамещенных аналогов с некоторыми нуклеофильными реагентами протекают с размыканием гетероцикла [418]:



Для солей, имеющих наряду с указанными заместителями арильные или метильные группы в положении С-2 или С-4, в реакциях с теми же реагентами наблюдается сохранение гетероцикла, что объясняется пространственным влиянием заместителей.

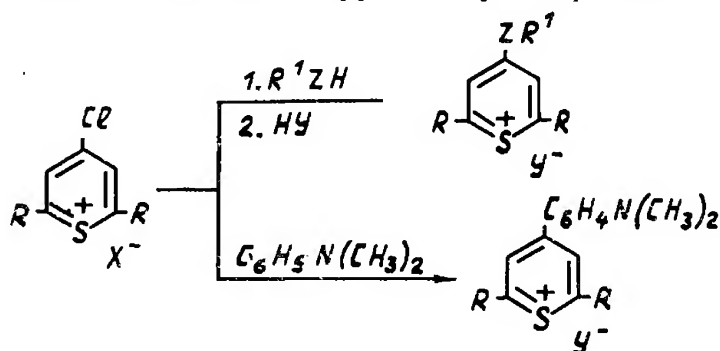
Соли бензтиопирилия и пирилия, не имеющие заместителей в  $\alpha$ -положении гетероцикла, при действии СН-кислых реагентов в зависимости от условий претерпевают превращения различного характера [418]:



Нуклеофильная атака может осуществляться по положению С-2 или С-4 гетероцикла. При атаке по С-2 имеет место размыкание гетероцикла, в случае нуклеофильной атаки по С-4 происходит отщепление  $\text{CH}_3\text{OH}$  и сохранение гетероцикла [418].

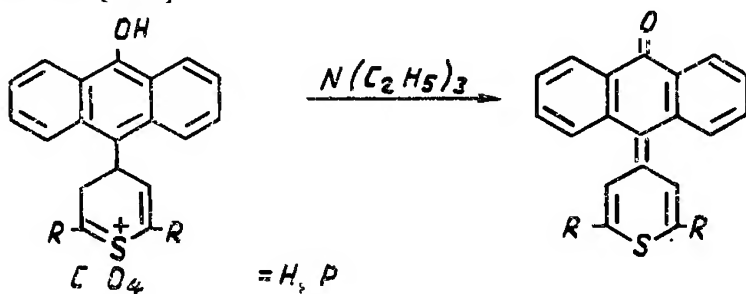
Соединение, образующееся при размыкании пирилиевого цикла, способно при нагревании ( $100^\circ$ ) обратимо превращаться и вступать в конденсацию по положению С-2. При наличии в положении С-4 метоксигруппы предполагается атака нуклеофила по С-2 и С-4 положениям. Раскрытие цикла наблюдается только в случае пирилиевого цикла, его изоэлектронные аналоги (серу- и селеносодержащие соли) более устойчивы. Причем устойчивость гетероцикла увеличивается и при наличии арильного заместителя в положении С-2.

Соли тиопирилия, содержащие в положениях С-2 или С-4 хлор, бром, алкокси- или тиоалкильную группу легко вступают в обменные реакции [221, 391, 442—444] со спиртами, фенолами, диметиламинами и другими нуклеофилами:



$\text{Z}=\text{O}$ ,  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}=\text{H}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{Z}=\text{S}$ ,  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{H}$ ;  $\text{Z}=\text{NR}^2$ ,  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{H}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}_4$ ;  $\text{Y}=\text{ClO}_4$ ,  $\text{SbCl}_6$

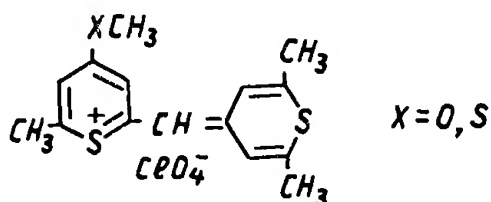
Указанные реакции протекают при нагревании в среде апротонных растворителей (нитрометан, ацетонитрил). Продукты реакции — хлориды 4-хлорзамещенного тиопирилия выделяют в виде более стабильных солей — перхлоратов или антимонов. При взаимодействии хлоридов 4-хлор- и 2,6-дифенилтиопирилия с антроном в тех же условиях и последующей обработкой продукта реакции хлорной кислотой выделяется соль которая с триэтиламином превращается в «хинонметиден» [221]:



Аналогичные реакции характерны и для солей 4-хлорпирилия и хромилия [221]:

Реакции 4-хлорзамещенных катионов пирилия, тиопирилия и N-метилпиридиния с нуклеофильными реагентами позволили дать сравнительную оценку их ароматичности [445]. Так, обнаружено, что соли 4-хлортиопирилия и 4-хлор-N-метилпиридиния не взаимодействуют с фенолом, но при действии тиофенола имеет место нуклеофильное замещение хлора. Для солей 4-хлорпирилия продукты нуклеофильного замещения образуются и в реакциях с фенолом, а в реакциях с диметиламином происходит раскрытие гетероцикла. Полученные результаты позволяют расположить указанные катионы по активности в реакциях нуклеофильного замещения в следующий ряд: 4Cl-пирилия > 4Cl-тиопирилия > 4Cl-пиридиния.

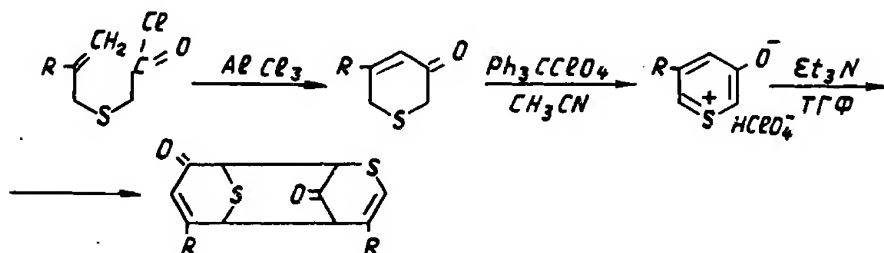
4-Метокси- и 4-метилтиозамещенные соли тиопирилия могут подвергаться самоконденсации, образуя монометинцианины [444]:



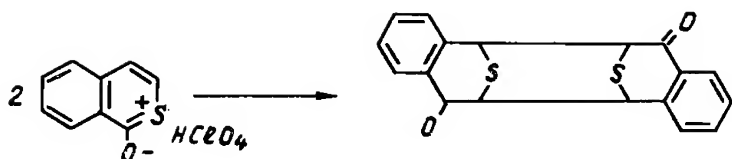
При действии на соли 2- или 4-метилтиозамещенного тиопирилия бензоилацетатом натрия в кипящем этаноле образуются 2- или 4-фенацилидентиипираны [443]:



Соли 3-гидроксизамещенного тиопирилия, получаемые при циклизации хлорангидрида аллилтиогликолевой кислоты при действии хлористого алюминия, отличаются высокой активностью и при действии триэтиламина в ТГФ легко димеризуются [89, 446].



Аналогичные димеры возникают и на основе 2-бензотиопирилий-1-олата:

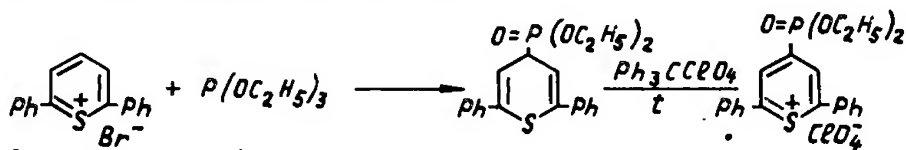


Пирилийолаты также подвергаются димеризации, однако выход продуктов значительно меньше, вследствие более низкой устойчивости пирилиевых бетаинов, легко подвергающихся изомеризации в 6-оксабицикло- [3, 1, 0]-гекс-3-ен-2-он:

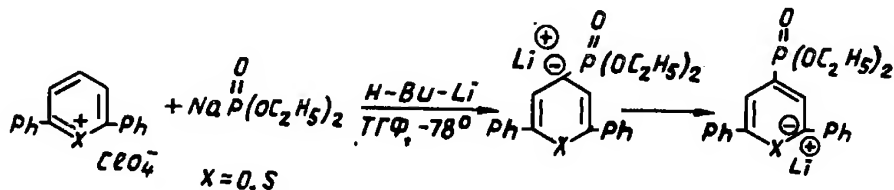


### ДИПИРАНИЛИДЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

В реакциях с триэтилфосфитом незамещенные в положении С-4 соли тиопирилия аналогично солям пирилия и хромилия [447] подвергаются перегруппировке Арбузова [448] с образованием тиопиранилиденфосфоновой кислоты, которая при кипячении с триэтилперхлоратом, превращается в перхлорат эфира тиопирилий фосфоновой кислоты:

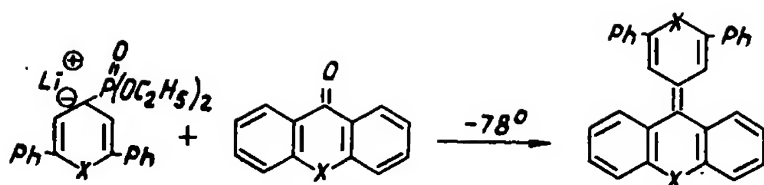


При действии диэтилфосфоната натрия на перхлорат 2,6-дифенилтиопирилия в присутствии бутиллития при  $-78^\circ$  образуется литий-диэтил(2,6-дифенил-4Н-тиопиран-4-ил)-фосфонат — весьма неустойчивое соединение, легко подвергающееся изомеризации в соответствующие 2Н-тиопиранилпроизводные [449]:

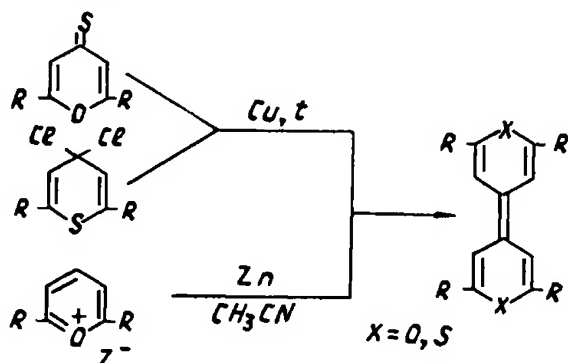


Аналогичная реакция осуществляется с перхлоратом 2,6-дифенилпирилия.

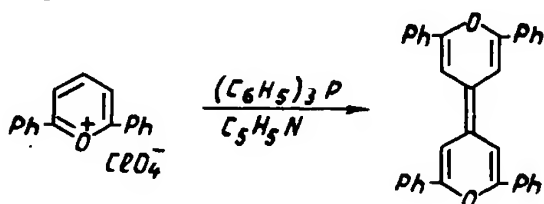
Литий фосфонаты 4Н-тиопиран-4-ила и 4Н-пиран-4-ила предложено использовать в качестве нуклеофильных реагентов при получении дитиопиранилиденов и их кислородных аналогов [449, 450]:



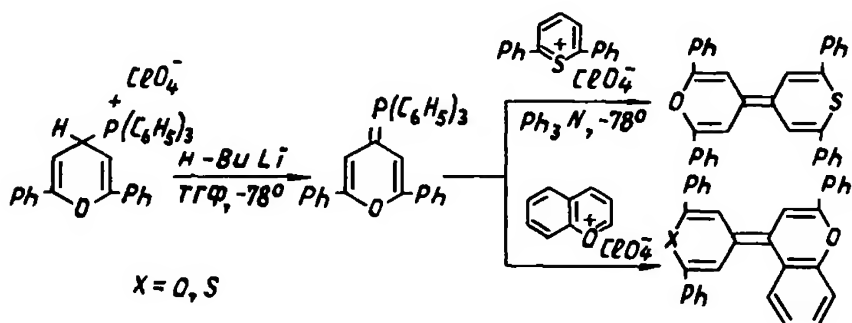
Соединения дипиранилиденового и дитиопиранилиденового ряда ранее были получены при нагревании 4H-пиран-4-тиона или 4,4-дихлортиопирана с медью [263], а также при действии цинка на соль пирилия в ацетонитриле [451]:



Симметричные дипиранилидены можно получать при нагревании в пиридине перхлората 2,6-дифенилпирилия с трифенилфосфином [452]:



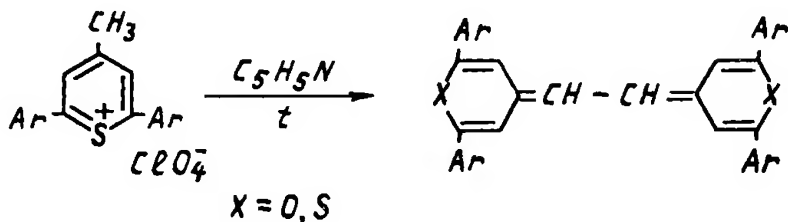
Используя пиранил фосфониевые соли, можно получать аналоги дипиранилидена, содержащие различные гетероатомы в цикле [450]:



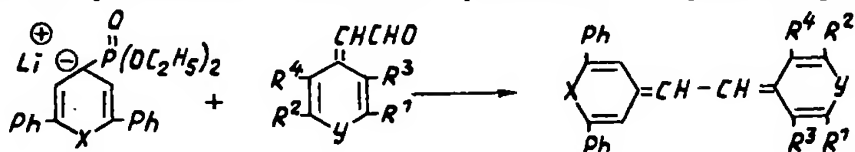
Дипиранилиденовые и дитиопиранилиденовые соединения представляют интерес в плане использования их в качестве проводящих систем, так называемых, «органометаллов». В связи с этим были разработаны способы получения 4,4'-

(этанндилиден)-бис-4Н-пиранов и родственных систем [453, 454].

Соединения указанного типа образуются при нагревании в пиридине солей 4-метил-2,6-диарилтиопирилия и пирилия [453]:

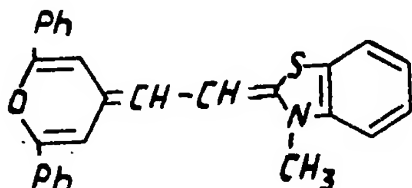


Реакция литийфосфанатов 4Н-тиопиранилов и их кислородных аналогов с гетероциклическими альдегидами позволяет получать указанные соединения различного строения [454]:



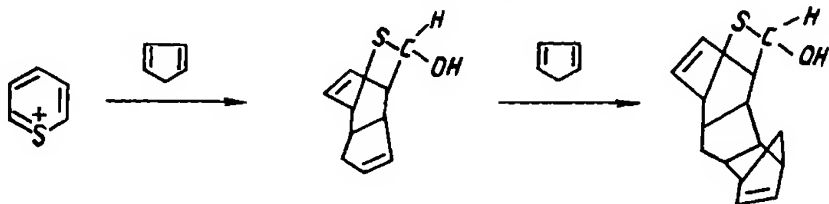
$R^1 = R^2 = Ph$ ,  $R^3 = R^4 = H$ ;  $R^1 + R^3$ -нафто-, бензо-,  $R^2 + R^4$ -нафто-, бензо;  $X, Y = O, S$

Аналогично могут быть получены и ниже приведенные соединения:



Однако их выходы не всегда достаточно высокие.

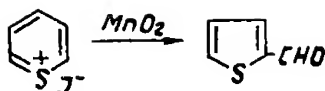
Соль незамещенного тиопирилия с цикlopентадиеном в условиях основного катализа образует продукт циклоприсоединения, выступая в качестве диена [391].



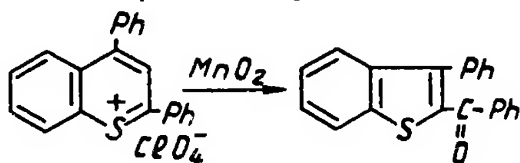
#### РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ФОТООКИСЛЕНИЯ

Реакции окисления солей тиопирилия и их конденсированных аналогов в зависимости от структуры могут протекать с образованием пяти- или шестичленных гетероциклов. Так, при окислении иодида тиопирилия двуокисью марганца в хлорформе наблюдается образование 2-формилтиофена [25, 27]:

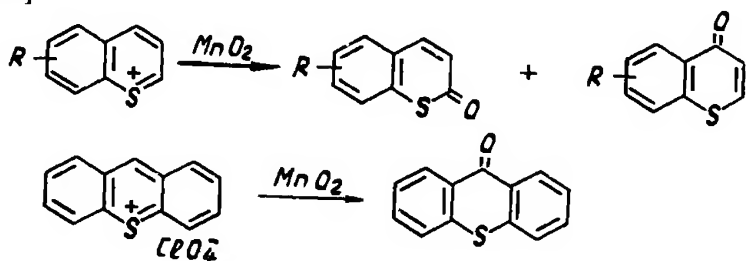




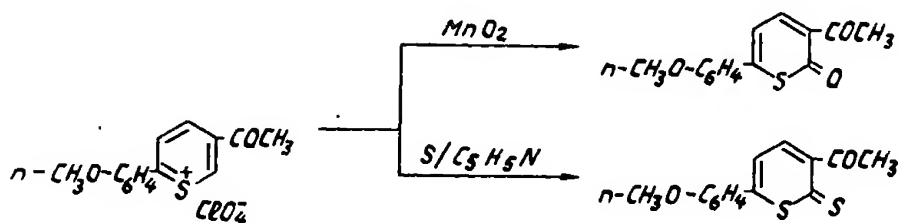
Аналогичное превращение с двуокисью марганца наблюдается в случае перхлората 2,6-дифенилтиохромилия [414]:



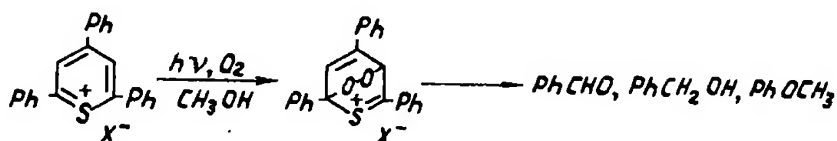
В тех же условиях перхлораты замещенного в ароматическом цикле тиохромилия образуют тиокумарины (75—93%) и тиохромоны, а перхлорат тиоксантилия — тиоксантон [232, 414]:



При окислении перхлората 3-ацетил-6-п-метоксифенилтиопирилия двуокисью марганца или при действии серы в пиридине образуется 2Н-тиопиран-2-он и 2Н-тиопиран-2-тион, соответственно [43]:



При фотоокислении перхлората 2,4,6-трифенилтиопирилия в метаноле в качестве продуктов выделены бензиловый спирт, анизол и бензальдегид [455], образование которых рассматривается как результат вторичных превращений перекиси, возникающей при взаимодействии катиона в возбужденном триплетном состоянии с кислородом в основном валентном состоянии:



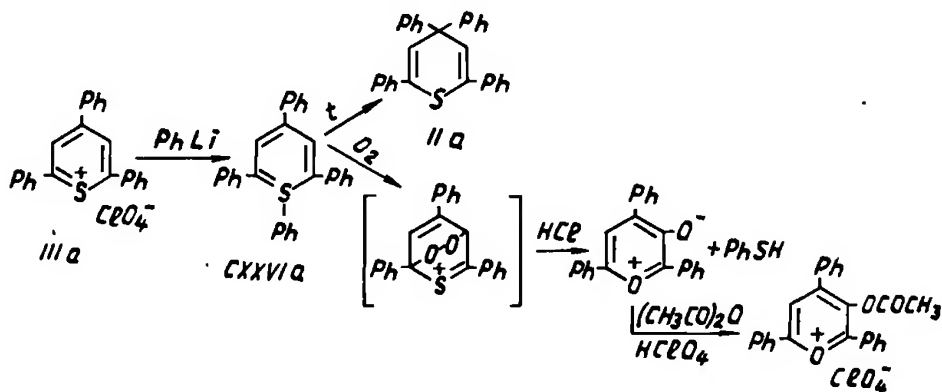
Это свидетельствует о значительном вкладе карбениево-ионных структур в основное состояние катиона тиопирилия.

**РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ  
С ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.  
ТИАБЕНЗОЛЫ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

Соли тиопирилия и их конденсированные аналоги, как указывалось выше, в результате нуклеофильной атаки реактивов Гриньяра по С-2, С-4 и С-6 положениям гетероцикла образуют соединения с 2Н-, 4Н- или 6Н-тиопирановой структурой.

Реакции с литийорганическими соединениями носят иной характер. В этом случае нуклеофильная атака реагента осуществляется по сере, в результате образуются 1-алкил- или 1-арилтиабензолы, представляющие собой новый класс соединений.

Первый пример нуклеофильного присоединения арила по сере в катионе тиопирилия был обнаружен В. Сальдом, С. Прайсом и соавт. [70, 71, 210] при изучении реакции перхлората 2,4,6-трифенилтиопирилия с фениллитием. Продукт реакции был описан как 1,2,4,6-тетрафенилтиабензол СХХVI а:



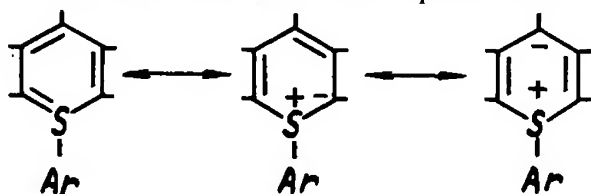
Структура тиабензола СХХVI а была установлена авторами на основании поглощения в видимой области, элементного анализа и химических превращений. Так, при термической обработке 1,2,4,6-тетрафенилтиабензол СХХVI а подвергается перегруппировке с образованием 2,4,4,6-тетрафенил-4Н-тиопирана. При действии кислорода воздуха возникает перекись, которая с хлористым водородом превращается в бетаин и дифенилмеркаптан. Образование последнего служит обоснованием действия фениллития по атому серы.

С. Прайс и соавт. [79, 212, 213] получили ряд аналогичных тиабензольных систем при взаимодействии алкил-(арил-)лития с солями тиопирилия, бензотиопирилия, тиоксантилия и изучили их свойства.

Характерным для полученных 1-арил-(алкил-)тиабензолов СХХVI, 1-арил-(алкил-)тианафталинов СХХVII, 1-арил-(алкил-)тиаантраценов СХХIX явилось их аморфное состояние и растянутые температуры плавления, что нельзя было ожидать для несложных мономерных структур — тиабензолов.

Было установлено, что устойчивость тиабензолов зависит от характера заместителей. 1-Алкил-1-тиабензолы крайне неустойчивы и их присутствие обнаруживается по характерной окраске реакционной смеси. 1-Арил-1-тиабензолы являются сравнительно устойчивыми соединениями, некоторые из них, в частности, тиабензолы, имеющие электронодонорные заместители — 1-(п-диметиламинофенил)-, 1-(п-метоксифенил)-замещенные тиабензолы [467, 468] были выделены в кристаллическом состоянии. Влияние электроноакцепторных заместителей зависит от их положения. Пентафторфенильный заместитель, присоединенный к атому углерода в гетероцикле, проявляет стабилизирующее действие, в то же время электроноакцепторная группа  $\text{p-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ , присоединенная к атому серы, уменьшает устойчивость тиабензолов.

Для объяснения полученных фактов С. Прайс и соавт. [212, 213] предложили несколько схем связывания в этих необычных структурах. Для тиабензольных структур, имеющих четырехвалентную серу, сопряженную с бл-электронной системой возможен либо «илидный», либо ароматический тип связи:

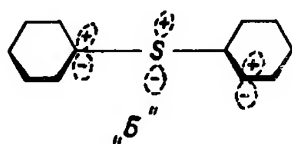
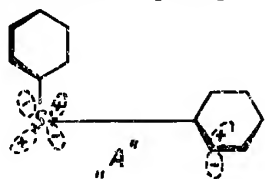


Снижение устойчивости замещенных 1-арил-1-тиабензолов С. Прайс и соавт. объясняют стерическими факторами, обуславливающими степень компланарности системы. Наличие заместителей в ортоположении к атому серы по их представлениям приводит к некоторой деформации связи  $\text{S-Ar}$ , что нарушает сопряжение арила с тиабензольным циклом и снижает устойчивость системы.

По данным Прайса, 1-фенил-1-тиабензол СХХVI б, 1-фенил-1-тианафталин СХХVII а, 2-фенил-2-тианафталин СХХVIII а, 10-фенил-10-тиаантрацен СХХIX а устойчивы к нагреванию, облучению, действию кислорода и кипячению в уксусной кислоте. На этом основании авторы применили к подобным соединениям термин «стабильные» ароматические тиабензольные циклические системы.

Для того, чтобы согласовать полученные экспериментальные данные по устойчивости «стабильных» тиабензолов с собственным изображением их как подлинных тиабензолов С. Прайс и соавт. вынуждены были выдвинуть ряд гипотез [79, 212, 213]. Например, тот факт, что, так называемые, «стабильные» тиабензолы СХХVI б, СХХVII а, СХХVIII а, СХХIX а были значительно устойчивее, чем тетрафенилтиабензол СХХVI а, объяснялся авторами отсутствием стерических эффектов.

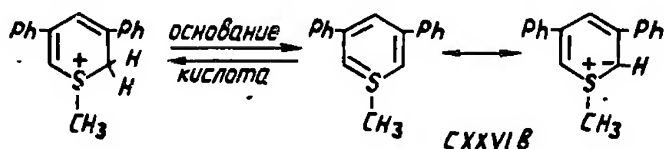
Из двух вероятных состояний — копланарной и пирамидальной (илидное состояние) — преимущественной в этом случае авторы считают первую, обуславливающую существование единой сопряженной системы, включающей арил, связанный с серой. Наличие заместителей в  $\alpha$ -положении по их представлениям, нарушает копланарность системы, снижая ее устойчивость [469].



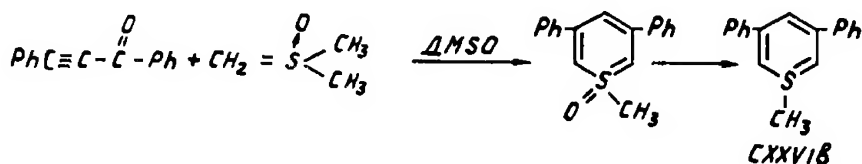
Аморфная природа «стабильных» тиабензолов объяснялась авторами быстрым превращением конформеров «А» и «Б», затрудняющим кристаллизацию.

Масс-спектральные исследования показали, что аморфные «стабильные» тиабензолы имеют значительно большую молекулярную массу, чем можно было ожидать. Для объяснения более высоких значений  $m/e$  в масс-спектрах «стабильных» тиабензолов по сравнению с мономерными соединениями С. Прайс и соавторы предположили возможные ион-молекулярные реакции в масс-спектрометре [469].

Хортман и соавт. [270, 431, 472] осуществили синтез 1-метил-3,5-дифенил тиабензола СХХVI в путем депротонирования соответствующей сульфониевой соли:

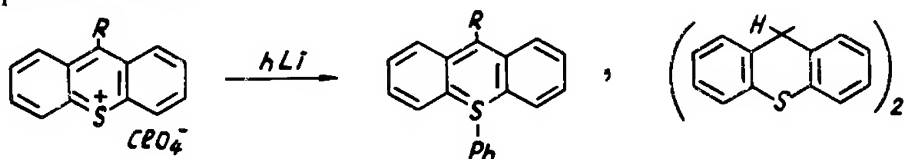


а также на основе соответствующего 1-метил-3,5-диметил-1-тиабензол-1-оксида, синтезированного специально разработанным способом [431]:



Структура полученного таким образом тиабензола СХХVI в была предопределена. На основании ЯМР-спектров тиабензола СХХVI в, в котором сигналы  $\alpha$ -протонов наблюдались в более сильном поле ( $\delta 4,03$  м. д.), чем для 1-фенил-1-тиабензолов СХХVI б ( $\delta 7,2$  м. д.) по данным [212], авторы делают вывод об илидоподобной структуре соединения СХХVI в и высказали сомнение относительно структуры вещества, полученного С. Прайсом [212].

Указанные спектральные различия С. Прайс и соавт. [469] попытались объяснить возможным различием в природе S-алкил-тиабензолов по сравнению с S-арил-тиабензолами. Идея об илидоподобной структуре для тиабензолов была поддержана К. Мисловым и соавт. [470]. М. Хори и соавт. [472, 473, 474] сообщили о синтезе «стабильных» 10-тиаантраценах, полученных в результате реакции перхлората 9R-тиоксантилия с фениллитием:

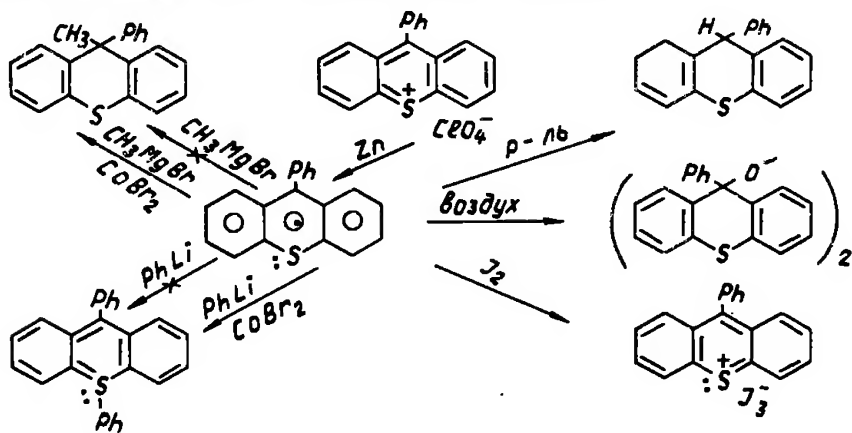


Для перхлората незамещенного тиоксантилия наряду с 10-фенил-10-тиаантраценом наблюдается образование дитиоксантила [79], на основании чего авторы предположили, что в этих реакциях имеет место радикальный механизм наряду с ионным.

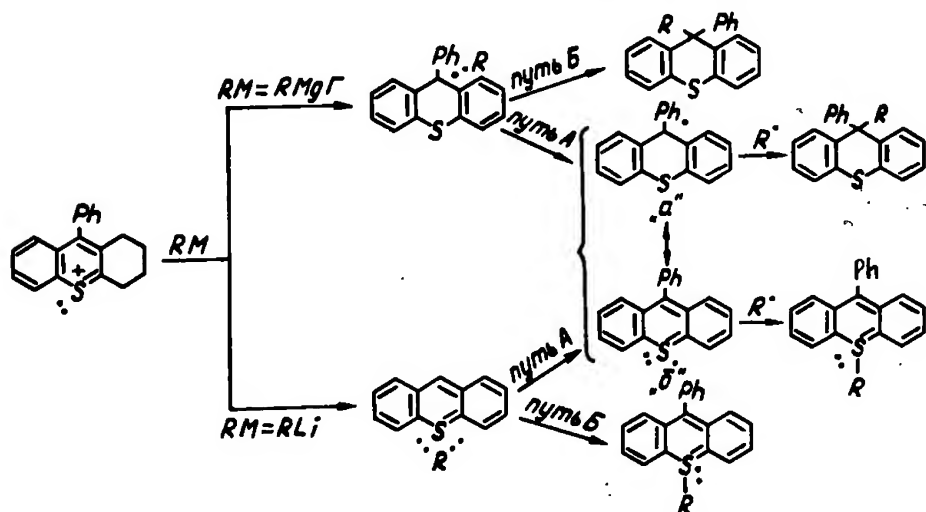
В то же время исследование депротонирования 10-алкил- и 10-арилтиоксантилиденборфторатов показало, что вместо ожидаемых 10-алкил- и 10-арилтиаантраценов образуются соответствующие 9-алкил- и 9-арилтиоксантены [414, 478]:



Было найдено также [476], что радикал 9-фенилтиоксантилия, синтезированный в результате одноэлектронного восстановления соответствующей соли 9-фенилтиоксантилия, устойчив в ТГФ под азотом, но легко превращается в 9-фенилтиоксантен за счет отрыва водорода из растворителя и окисляется в присутствии воздуха или иода с образованием перекиси 9-фенилтиоксантила или трийодида 9-фенилтиоксантилия, соответственно. В то же время радикал 9-фенилтиоксантилия реагирует с металлоорганическими соединениями (реактивами Гриньяра, фениллитием) только в присутствии бромида кобальта, который вызывает радикальную реакцию:



На основании выше приведенных результатов исследований авторы предложили следующий механизм для реакций солей тиоксантилия с металлорганическими реагентами:



Реакция между солью и металлорганическим реагентом  $RM$  дает радикальную пару, которая в случае  $PhMgBr$  далее превращается в основном по пути «Б», в то время как с  $CH_3MgBr$  частично реализуется путь «А». С другой стороны, превращение радикальной пары с  $PhLi$  в основном происходит по пути «А» и лишь частично по пути «Б».

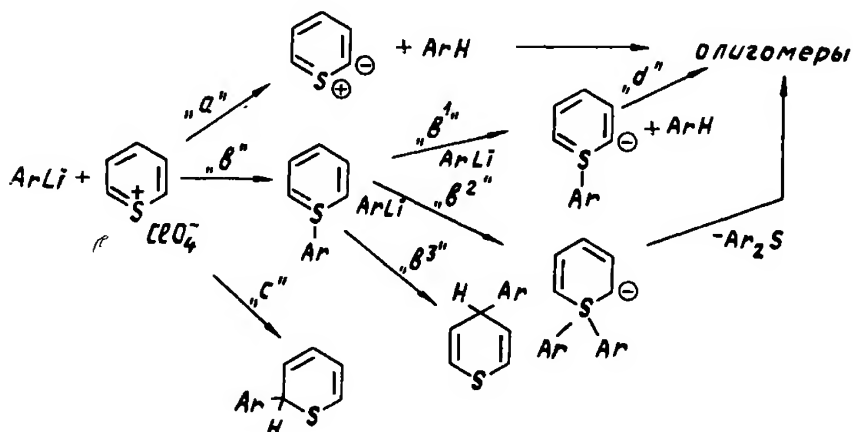
Расчет величины электронной плотности ( $\rho$ ) активных центров С—9 и С—10 для соединений «а» и «б» показал, что она составляет 0,4680 и 0,0818, соответственно. Остается неясным вопрос, почему  $PhLi$  реагирует только по положительно заряженному атому серы, образуя тиаантраценовые производные.

К. Мислов с соавт. [470] воспроизвели синтез тиабензолов СХХVI б, СХХIX а и показали, что элементный анализ этих веществ не соответствует рассчитанному, молекулярный вес в 3—6 раз выше ожидаемого для мономерного образца. То есть аморфные осадки, которые охарактеризованы С. Прайсом [79, 212] как «стабильные» тиабензолы СХХVI б, СХХVII а, СХХVIII а, СХХIX а и устойчивые коричневые вещества, принятые за 10-тиаантрацены [79, 270, 473, 475], оказались в действительности за некоторым исключением олигомерами неопределенной структуры и состава [470]. И те свойства, с помощью которых были охарактеризованы аморфные окрашенные «стабильные» тиабензолы, на самом деле отражали свойства олигомеров.

В действительности, все известные 10R-тиаантрацены являются исключительно неустойчивыми соединениями, которые легко подвергаются перегруппировке до тиоксантенов [477] и могут быть зарегистрированы только как переходные реакционные интермедиаты.

Для того, чтобы объяснить образование олигомеров К. Мислов и соавт. изучили отношение незамещенных солей тиопирилия и их конденсированных аналогов и п-толиллитию.

К. Мислов и соавт. [470] показали, что реакции солей тиопирилия с п-толиллитием носит сложный характер, о чем свидетельствует образование продуктов не только нуклеофильной атаки реагента по сере или по С-2 и С-4-положениям гетероцикла, а также продуктов депротонирования, в частности:

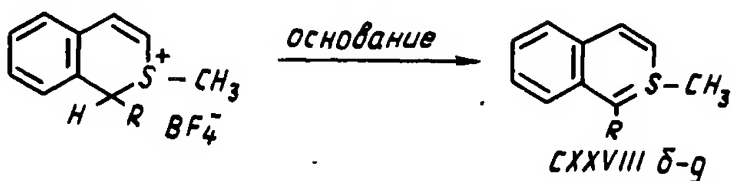


Образование олигомерных продуктов является, по мнению авторов [470], результатом дальнейших превращений возникающих илидов, продуктов депротонирования и разложения 1-арилтиабензолов [470].

Количественный выход толуола и толилсульфида в реакциях незамещенных солей тиопирилия с п-толиллитием свидетельствует о том, что преимущественно реализуется путь «а», «в» — «в<sup>1</sup>» и «в» — «в<sup>2</sup>». Незначительные выходы тиопиранов подтверждают возможность реакции по пути «в<sup>3</sup>» и «с». Первоначально возникающие тиабензолы в этих случаях легко подвергаются деструкции, вследствие чего не могут быть выделены. В случае реакции полизамещенных солей тиопирилия с  $ArLi$  образующиеся тиабензолы более устойчивы и могут быть выделены, как это имеет место в случае тетрафенилзамещенного тиабензола СХХVI а, хотя и эти синтезы иногда сопровождаются побочными реакциями — реакциями образования тиопиранов, являющиеся результатом атаки  $ArLi$  по атому углерода (путь «с»). И это вполне понятно, потому что, во-первых, протонный отрыв путем «а» или «в» является менее вероятным для полизамещенных систем, чем для незамещенных. И во-вторых, в полизамещенных системах важную роль может играть стерический эффект, который препятствует вторичному присоединению  $Ar-Li$ -реагента к образующемуся тиабензолу.

Для исследований термической устойчивости тиабензолов К. Мислов и соавт. [470] осуществили синтез некоторых 1,2-

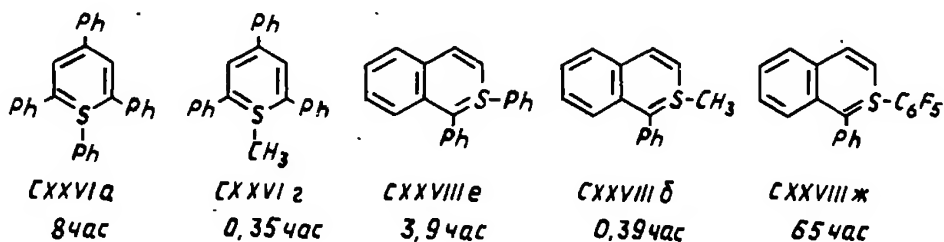
дизамещенных-2-тианафталинов СХХVIII путем депротонирования соответствующих солей сульфония с помощью оснований по методу Прайса [213]:



б)  $R = Ph$ , в)  $R = o-i-Pr-C_6H_4$ , г)  $R = C_6F_5$ , д)  $R = H$

Образующиеся тиабензолы СХХVIII б-д были зафиксированы по смещению сигнала  $\alpha$ -протона в сильное поле, как это отмечалось для  $\alpha$ -протонов в 1-метил-3,5-дифенилтиабензоле СХХVI в [270]. По-видимому, эта особенность является основной характеристикой  $\alpha$ -протонов в тиабензолах [471].

Тиабензол СХХVIII д не фиксировался даже при  $-65^\circ$ , в то же время тиабензол СХХVIII г устойчив при повышении температуры до  $40^\circ$ . Оказалось, что устойчивость тиабензолов убывает в ряду  $R = H > R = Ph > R = C_6F_5$ . Но термическая устойчивость тиабензолов, видимо, зависит от делокализации заряда, как это ранее было высказано С. Прайсом [469].



На основании определения периода полураспада тиабензолов СХХVI а,г, СХХVIII б,е,ж сделан вывод о том, что 1) S-Ph-замещение стабилизирует тиабензолы по сравнению с S-CH<sub>3</sub> [470], что уже отмечалось ранее С. Прайсом [216]; 2) электроноакцепторные группы (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) увеличивают стабильность тиабензолов [470]; 3) устойчивость тиабензолов увеличивается в полярных растворителях [270] (этот эффект отмечен А. Хортманом [270]).

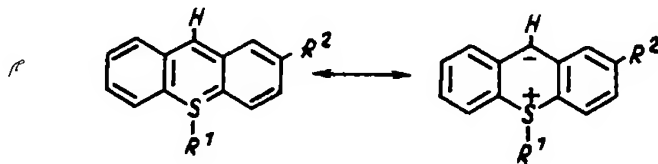
Все экспериментальные наблюдения хорошо объясняются, если тиабензолы представить как сульфоний-илиды, в частности, заместители, которые могут стабилизировать положительный заряд на сере или отрицательный заряд на соседнем углероде (или углероде, сопряженном с ним), будут приводить к стабилизации тиабензолов.

Так, скорость перегруппировки тиаантраценов значительно выше в менее полярном растворителе [480], что согласуется с илидным характером тиабензолов, так как более поляр-

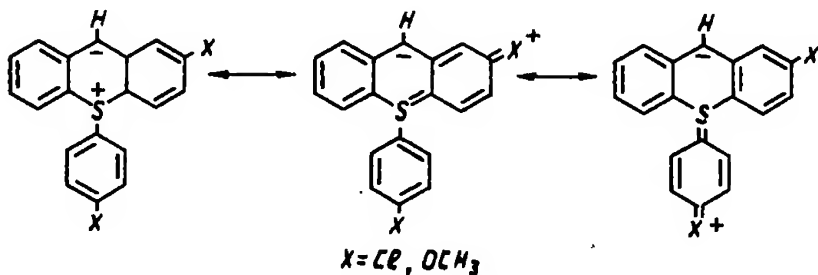


ный растворитель стабилизирует систему с разделенными зарядами. Наличие заместителей, повышающих стабильность исходного состояния тиабензола, вызывает увеличение энергии активации и тем самым уменьшение скорости перегруппировки.

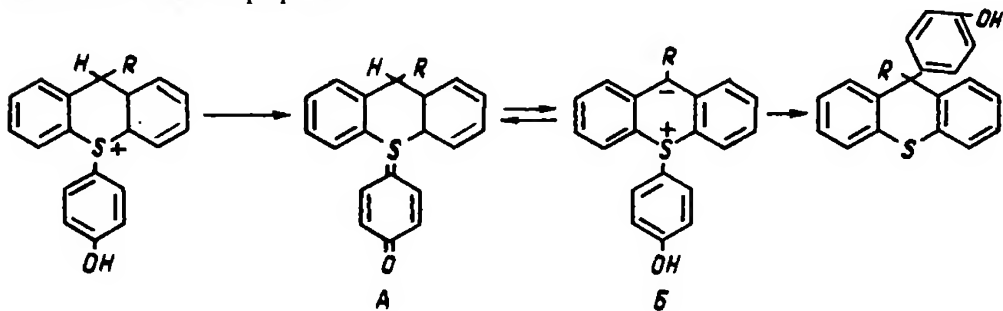
Влияние заместителей на активность является дополнительным подтверждением природы сульфониевых илидов для тиаантраценов. Орто- и/или пара-метоксифенил- и пара-хлорфенильные заместители в положении С-10 проявляют стабилизирующий эффект по сравнению с 10-фенил-10-тиаантраценом. Стабилизация сульфониевого илида должна была бы осуществляться путем делокализации (или индуктивной стабилизации) положительного заряда на сере и отрицательно-го заряда на углероде.



Исследования показали, что стабилизирующий эффект вызван делокализацией положительного заряда посредством подачи  $\pi$ -электронной плотности.

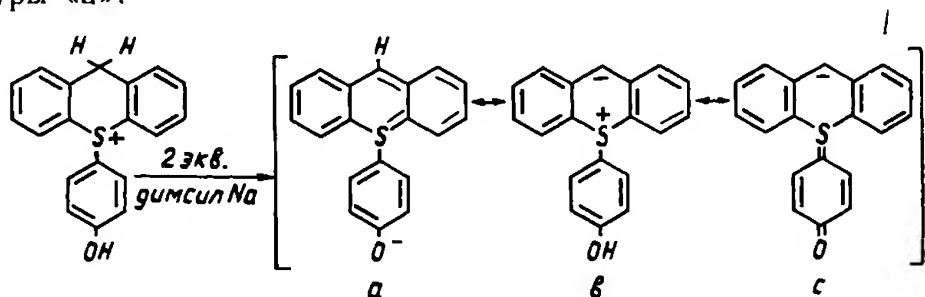


Реакции депротонирования солей тиоксантилия с более электроноакцепторным оксифенильным заместителем проходит с образованием прототропного равновесия между «кето» А и «енольной» Б-формой



a)  $R=H$ , б)  $R=CH_3$

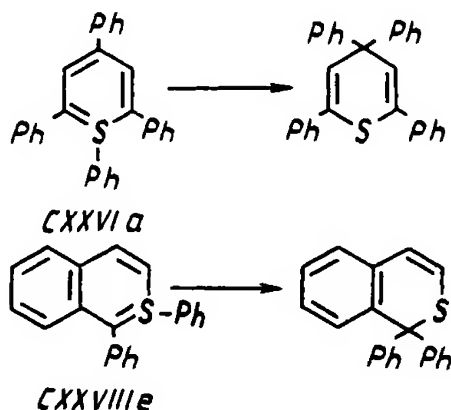
Депротонирование 10-(*p*-оксифенил)-тиоксантилия двумя эквивалентами основания дает анион тиаантрацена, устойчивость которого вызвана сильной делокализацией положительного заряда на сере, то есть значительным вкладом канонической структуры «с» или незначительного вклада структуры «а»:



Таким образом, устойчивость *p*-окси-фенил-замещенного тиаантрацена объясняется его не «тиаантраценовой» структурой.

Многие тиабензолы подвергаются термической перегруппировке, вовлекающей переход Ar или Alk-групп от серы к углероду. Это является основным химическим свойством тиабензолов и может быть формально записано как  $4^x$ -электронные [1, 2] или 6-ти-электронные [1, 4]-сигматропные сдвиги — процессы, которые характерны целому ряду карб-анионных структур, включая ациклические сульфоний-илиды (перегруппировка Стивенса) [481].

С. Прайс [70, 71, 210, 469] установил миграцию S-Ar заместителей в тиабензолах CXXVI а, CXXVIII с с образованием соответствующих тиопиранов:



В последствии [470, 479] подобные перегруппировки были подтверждены с помощью ЯМР. Авторы проводят аналогию между термической перегруппировкой тиабензолов и ациклическими сульфоний-илидами, и делают вывод о том, что этот факт является экспериментальным выражением присущего тиабензолам характера сульфоний илидов.

Для подтверждения илидоподобной структуры тиабензолов необходимо было провести исследования по определению барьера пирамидальной инверсии тиабензолов. К Мислов и соавт. [482, 483] разработали специальную схему для обеспечения количественных оценок барьера пирамидальной инверсии для систем с гетероатомами.

Предварительные полуэмпирические расчеты методом МО [CNDО(2)] показали, что барьер инверсии для S-метилтиабензола [483] и для S-фенилтиабензола [484] приблизительно одинаков и составляет 35—45 ккал/моль.

Этот вывод противоречит мнению С. Прайса и соавт. [79, 212, 213, 216] о том, что 1-фенилтиабензол CXXVI б и другие подобные тиабензолы, не имеющие пространственных затруднений, планарны и будут иметь низкий барьер изгиба связи S-Ph [79, 212, 213, 216].

В работах [485, 486, 487] была установлена пирамидальная структура для сернистого центра в ациклических сульфоний илидах. Пирамидально-инверсионный барьер для этилметилсульфоний фенацилида, как было найдено [483], равен 23,3 ккал/моль. Барьер пирамидальной инверсии для стабильного тиабензола CXXVIII а определен равным 23,7 ккал/моль [470] и 19 ккал/моль для замещенного тиаантрацена [479]. Это согласуется с данными для пирамидальной инверсии ациклических сульфоний илидов [486, 487] и подтверждает точку зрения относительно илидоподобной структуры тиабензолов.

Такое описание тиабензолов противоречит модели, предложенной С. Прайсом [79, 212, 213, 216, 469], в которой полагали, что тиабензолы наиболее устойчивы в планарной конформации, «стабильность», цвет и аморфный характер которых наилучшим образом объяснены чрезвычайно низким барьером изгиба связи S—Ph [212], который для 2-фенил-2-тианафталина CXXVIII а считался равным ~5 ккал/моль.

Пирамидально-инверсионный процесс представляет чувствительный тест на природу связывания для некоторых циклических сопряженных систем [482, 483, 488, 489]. В переходном состоянии  $\pi$ -орбиталь у инвертирующего центра, содержащая электронную пару, становится параллельной смежной системе  $p$ -орбиталей, что приводит к сильному взаимодействию между двумя электронными системами. Такие сопряженные взаимодействия в какой-то степени снижаются в пирамидальной конфигурации. Разность энергетического состояния молекулы, которая наблюдается в результате изменения геометрии между пирамидально-основным и плоскоотно-переходным состояниями может восприниматься как критерий силы этих сопряженных взаимодействий. Нужно отметить, что если бы сопряжение играло важную роль в связывании тиабензолов, то пирамидальное шести-электронное состояние было бы

более стабильным, а планарное антиароматическое, восьми-электронное переходное состояние — дестабилизированным относительно несопряженной структуры (то есть модель ациклического сульфоний илида) [482]. Эти выводы наводят на мысль о важности *d*-орбитального участия в связывании тиабензолов и вовсе не исключают планарность системы, предложенную С. Прайсом [469].

Расчеты по методу SCFMO-NKAO тиабензола и родственного ему гетероциклического соединения — тиациклобутадиена показали [490], что наиболее устойчива конформация, когда атом серы не только пирамидален, но и не лежит в плоскости атомов углерода. Снижение энергии за счет выхода атомов серы из плоскости атомов углерода очень мало, всего около 1 ккал/моль. Барьер инверсии при атоме серы довольно велик: 56 ккал/моль (если считать, что переходное состояние инверсии — планарная конформация с  $\gamma = 0$ ) и 62 ккал/моль (если считать переходную конформацию с  $\gamma = 10$ ).

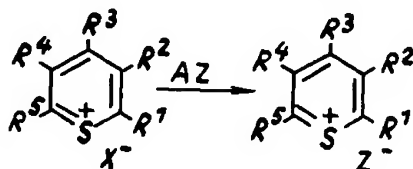
Анализ взаимодействия МО позволяет сделать главный вывод относительно того, что взаимодействие  $\text{>}\overset{+}{\text{S}}-\text{H}$  и аллильного фрагмента делают более предпочтительной пирамидальную конфигурацию при сере. «Пирамидальность» при сере является существенным свойством фрагмента  $\text{>}\overset{+}{\text{S}}-\text{H}$ , возникающим из-за стабилизирующего взаимодействия между свободной парой электронов серы и вакантными разрыхляющими МО охватывающими лиганды серы. Таким образом, два важных электронных эффекта — предрасположение трехкоординированной серы принимать пирамидальную геометрию, и  $\pi$ -взаимодействие — согласованно работают на усиление пирамидальной геометрии. Эффект  $\pi$ -взаимодействия в тиабензоле более выражен, чем в тиациклобутадиене.

Таким образом, физические и химические свойства тиабензолов, такие как сдвиги в сильное поле  $\alpha$ -протонов, термические перегруппировки, подобные перегруппировкам Стивенса для сульфониевых илидов, пирамидальность сульфидного центра в молекулах тиабензолов и барьер пирамидальной инверсии в 23 ккал/моль дают основание сделать вывод о том, что тиабензолы — это циклические сульфоний илиды [70, 71, 210, 270].

#### **АНИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ И ПУТИ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

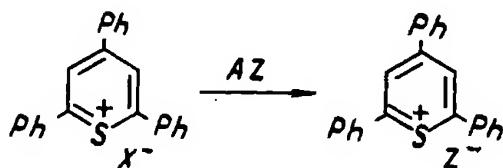
Анионообменные реакции солей тиопирилия позволяют получать соли с различными анионами, что представляет интерес в связи с изучением природы аниона на направление нуклеофильных реакций [213, 216], их устойчивость [221, 442] и в связи с практическим применением [238, 462—465].

Обычно соли тиопирилия получают в виде перхлоратов, которые при действии кислот или солей ( $\text{HBF}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KJ}$  и др.) способны обменивать  $\text{ClO}_4$  на другие анионы. В обменные реакции с хлорной и другими кислотами могут вступать фосфаты, тио- и дитиофосфаты тиопирилия, получаемые при действии полисульфидов фосфора на 1,5-дикетоны [83, 120].



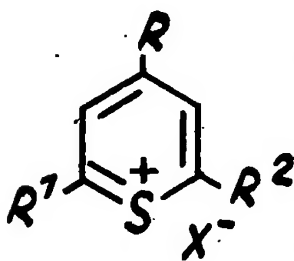
$\text{X} = \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2\text{S}_2$ ;  $\text{Z} = \text{Cl}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{FeCe}_4$ ;  
 $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$ —п

В некоторых случаях обменные реакции позволяют получать соли со смешанными анионами [466]:



$\text{X} = \text{J}$ ,  $\text{J}_3$ ,  $\text{BF}_4$ ;  $\text{Z} = \text{BrJ}_2$ ,  $\text{ClJ}_2$ ,  $\text{JBr}_2$ ,  $\text{ClBr}_2$ ,  $\text{CN} \cdot \text{AgCN}$ ,  $\text{NO}_3$   
 $\text{AZ} = \text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgCN}$

Соли тиопирилия могут найти применение согласно патентным данным, в качестве красителей полимеров, фотосенсибилизаторов в фотографии [238, 461—465]. Их применение в качестве оптических фотосенсибилизаторов прямых позитивных фотоэмульсий основана на способности увеличивать зону сенсibilизации до 720 нм, улучшать резкость, прозрачность и контрастность изображения. Фотосенсибилизирующие свойства проявляют соли:



$\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2$ -алкил— $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{ClO}_4$  [461].

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  $\text{X} = \text{BF}_4$ ,  $\text{ClO}_4$  [464].

$\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , алкил, арил,  $\text{X} = \text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ ,  $\text{SbF}_6$  [463].

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , алкил, нафтил, аминифенил,  $\text{X} = \text{OSO}_3\text{H}$ ,  $\text{JO}_3$ ,  $\text{BF}_4$

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Meyer V.*— Ber., 1866, Bd. 19, S. 628.
  2. *Krekeler K.*— Ber., 1866, Bd. 19, S. 3266.
  3. *Неницеску К. Д.* Органическая химия. М., 1963, т. 2, с. 684.
  4. *Dilthey W.*— J. Prakt. Chem., 1916, Bd. 94, S. 53, 66.
  5. *Dilthey W.*— J. Prakt. Chem., 1917, Bd. 95, S. 107.
  6. *Decker H.*— Ber., 1905, Bd. 38, S. 2493.
  7. *Schneider W.*, *Ross A.*— Ber., 1922, Bd. 55, S. 2775.
  8. *Farrow M. D.*, *Kon G. A. R.*— J. Chem. Soc., 1926, Vol. 128, p. 2128
  9. *Tiemann F.*, *Kees A.*— Ber., 1885, Bd. 18, S. 1958
  10. *Wizinger R.*, *Ulrich P.*— Helv. chim. acta., 1956, Bd. 39, № 1—2, p. 207,
- 217
11. *Wizinger R.*, *Angliker H.-J.* Helv. Chim. acta, 1966, Bd. 49, № 7, p. 2046.
  12. *Толмачев А. И.*, *Кудинова М. А.*, *Деревянко Н. А.*—ХГС, 1974, № 1, с. 53.
  13. *Толмачев А. И.*, *Кудинова М. А.*— ХГС, 1974, № 1, с. 49.
  14. *Толмачев А. И.*, *Шульженко Л. М.*— ХГС, 1980, № 6, с. 777
  15. *Толмачев А. И.*, *Шульженко Л. М.*— ХГС, 1980, № 2, с. 193
  16. *Tilak B. D.*, *Pause G. T.*— Indian J. chem., 1969, Vol. 7, № 4, p. 311,
- 315.
17. *Харченко В. Г.*, *Чалая С. Н.*, *Норицина М. В.*, *Куликова Л. К.*— ХФЖ, 1976, № 1, с. 80.
  18. *Харченко В. Г.*, *Кожевникова Н. И.*, *Куликова Л. К.*, *Воронина Н. В.*— ХФЖ, 1981, № 11, с. 38.
  19. *Куликова Л. К.*, *Харченко В. Г.*, *Кривенько А. П.*, *Федотова О. В.*, *Кравцова Г. К.*— ХФЖ, 1982, № 5, с. 33.
  20. *Strating J.*, *Keiye J.*, *Molenaar E.*, *Brandsma Z.*— Angew. Chem., 1962, Bd. 74, S. 465.
  21. *Strating J.*, *Molenaar E.*—Org. Prep. Procedures, 1969, Bd. 1, S. 21
  22. *Degani J.*, *Fochi R.*, *Vincenzi C.*—Tetrah. Lett., 1963, № 18, p. 1667
  23. *Degani J.*, *Fochi R.*, *Vincenzi C.*— Gazz. Chim. ital., 1964, vol. 94, p. 203, 451.
  24. *Degani J.*, *Vincenzi C.*— Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 1965, vol. 23, p. 245.
  25. *Degani J.*, *Fochi R.*— Gazz. chim. ital., 1967, Vol. 97, p. 397.
  26. *Degani J.*, *Vincenzi C.*— Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 1967, vol. 25, p. 51.
  27. *Degani J.*, *Fochi R.*, *Vincenzi C.*— Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 1965, vol. 23, p. 241.
  28. *Chechak A. J.*, *Robenson Ch. D.*, пат. США 3125571, 1964; С. А. 1964, 61, 5702.
  29. *Chechak A. J.*, *Robinson Ch. D.*, пат. США 3184516, 1965; Рж Хим., 1967, 2Н437П.
  30. *Brandsma Z.*, *Schuijl P. J. W.*— Res. trav. chim., 1969, vol. 88, p. 307.

31. Schuijl P. J. W., Bos H. J. T., Brandsma L.—Rec., trav. chim., 1969, vol. 88, p. 597.
32. Schuijl-Laros D., Schuijl P. J. W., Brandsma L.—Rec. trav. chim., 1972 vol. 91, p. 785.
33. Brandsma L., Bos H. J. T.—Rec. trav. chim., 1969, vol. 88, p. 732.
34. Brandsma L., Schuijl-Laros D.—Rec. trav. chim., 1970, vol. 89, p. 110
35. Brandsma L., Schuijl P. J. W., Schuijl-Laros D., Meijr H. E.—Int. j. sulfur. chem. B. (Quart Rept), 1971, vol. 6, № 1, p. 85.
36. Kalisch R., Smith A. E., Smithy E. J.—Tetrah. Lett., 1971, N 24, p. 2241.
37. Meslin J. C., Quiniou H.—Bull. Soc. chim. France, 1972, N 6, p. 2517.
38. Meslin J—g, N'quessan J. T., Quiniou H.—Tetrahedron, 1975, vol. 31, № 23, p. 2679.
39. Pradere J.—P., N'quessan J. T., Quiniou H.—Tetrahedron, 1975, vol. 31, N 24, p. 3059.
40. Meslin J. S., Pradere J—P., Quiniou H.—Bull. Soc. chim. France, 1976, № 5, p. 1195
41. Glesse F., Pradere J.—P., Quiniou H.—Bull. Soc. chim. France, 1973, N 3, p. 586.
42. Pradere J.—P., Quiniou H., Rabiller C., Martin G. J.—Bull. Soc. chim. France, 1976, N 5—6, part. 2, p. 991.
43. Pradere J.—P., Quiniou H.—Annali chim. (Ital), 1973, vol. 63, N 7—8, p. 563.
44. Pradere J.—P., Hadju Koirik C.—C. R., Ser. C., 1978, vol. 286, N 2, p. 553.
45. Pradere J.—P., Quiniou H.—C. R., Ser. C., 1972, vol. 275, p. 677
46. Pradere J.—P., Quiniou H.—Orq. mass spectrom., 1976, vol. 11, N 4, p. 364.
47. Weissenfels M., Pulst M.—Tetrahedron, 1972, vol. 28 N 20, p. 5197
48. Weissenfels M., Pulst M.—Tetrahedron Lett., 1968, N 26, p. 3045.
49. Liebscher J., Hartmann H.—J. prait. Chem., 1976, Bd. 318, S. 705
50. Cremer C. E., Subbaratnam A. V.—Chem. comm., 1967, p. 33.
51. Latif K. A., Razzag M. A., Adhikari B. K., Eunus M. M.—J. Indian chem. soc., 1959, vol. 36, p. 209
52. Tilak B. D., Desai H. S., Deshpande C. V., Jain S. K., Vaidya V. M.—Tetrahedron, 1966, vol. 22, N 1, p. 7.
53. Lüttringhaus A., Engelhard N., Koeb A.—Ann., 1962, Bd. 654, S. 189
54. Lüttringhaus A., Engelhard N.—Ber., 1960, Bd. 93, S. 1525.
55. Parham W. E., Koncos R.—J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4034.
56. Luttinghaus A., Engelhard N.—Naturwiss., 1957, Bd. 44, S. 584.
57. Hashimoto T., Kanai K., Kitano H., Fukui K.—J. Chem. Soc. Japan, 1965, vol. 86, p. 438.
58. Degani J., Fochi R., Spunta G.—Boll. sci. fac. chim. ind Bologna, 1966, t. 24, p. 75.
59. Degani J., Fochi R., Vincenzi C.—Boll. sci. fac. chim. ind Bologna, 1965, t. 23, p. 23.
60. Katekar G. F., Thomson R. M.—Austral. J. Chem., 1972, vol. 25, p. 647
61. Braun J., Weissbach K.—Ber., 1929, Bd. 62, S. 2416
62. Pulman D. A., Whiting D. A.—Chem. comm., 1971, N 15, p. 831
63. Tilak B. D., Vaidya V. M.—Tetrahedron Lett., 1963, N 8, p. 487
64. Krollpfeiffer F., Schultze H.—Ber., 1923, Bd. 56, S. 1819
65. Tilak B. D., Mitra R. B., Deshpande C. V.—Tetrahedron Lett., 1965, N 40, p. 3569.
66. Devdhar R. S., Gogte V. N., Tilak B. D.—Tetrahedron Lett., 1974, N 5, p. 3911
67. Krollpfeiffer F., Schultze H., Schlumboh E., Sommermeyer E.—Ber., 1925, Bd. 58, S. 1654
68. Vaidya V. M.—Bammbay Technologist, 1965, vol. 15, p. 25
69. Collins D. I., Hobbs J.—Austral. J. Chem., 1974, vol. 27, p. 1545
70. Suld B. G., Price Ch. C.—J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 1770
71. Suld B. G., Price Ch. C.—J. Am. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2090

72. Харченко В. Г., Клименко С. К., Бережная М. Н.—ХГС, 1974, № 4, с. 489.
73. Клименко С. К., Бережная М. Н., Столбова Т. В., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г.—ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 2173.
74. Degani J., Fochi R., Spunta G.—Ann. chim (Rome), 1971, t. 61, N12, p. 793.
75. Tilak B. D., Mitra R. B., Muljiani Z.—Tetrahedron, 1969, vol 25, p. 1939.
76. Харченко В. Г., Ярцева Н. М., Рассудова А. А.—ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 1513.
77. Харченко В. Г., Ярцева Н. М., Кожевникова Н. И.—ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1551.
78. Харченко В. Г., Ярцева Н. М., Кожевникова Н. И.—ЖОрХ, 1973, т. 9, с. 189.
79. Price C. C., Hori M., Parasaran T., Polk M.—J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 2278
80. Dimroth K., Wolf K., Kroke H.—Ann., 1964, Bd. 678, S. 183
81. Dimroth K., Kroke H., Wolf K.—Ann., 1964, Bd. 678, S. 202
82. Eisner U., Krusnamurty T.—J. Org. Chem., 1972, vol. 37, N1, p. 150
83. Харченко В. Г., Клейменова В. И.—ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 613.
84. Харченко В. Г., Клейменова В. И., Якорева А. Р.—ХГС, 1870, № 7, с. 900.
85. Харченко В. Г., Рассудова А. А.—ХГС, 1973, № 2, с. 196.
86. Харченко В. Г., Рассудова А. А., Крупина Т. И., Клименко С. К., Чепурникова Т. П.—ХГС, 1970, № 3, с. 338.
87. Hori M., Kataoka T., Ohogi K., Toyda T.—Chem. and Pharm. Bull., 1973, vol. 21, p. 1272
88. Hori M., Kataoka T.—Chem. and Pharm. Bull., 1973, vol. 21, p. 1282
89. Baklin S., Groth P., Undheim K.—J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1975, part 1, N21, p. 2099
90. Шишкевич (Столбова) Т. В. Исследование в области химии гидротихроменов, солей гидротихромилия и родственных соединений. Автореф. канд. хим. наук. Саратов, 1979, с. 51, 52.
91. Харченко В. Г., Клименко С. К., Плаксина А. М., Якорева А. Р.—ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 1122.
92. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г.—ХГС, 1981, № 6, с. 762.
93. Харченко В. Г., Купранец Н. М., Клейменова В. И., Рассудова А. А., Станкевич М. Е., Ярцева Н. М., Якорева А. Р.—ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 1119.
94. Харченко В. Г., Клейменова В. И., Якорева А. Р. Авт. св. 225216; Бюл. изобр., 1968, № 27.
95. Харченко В. Г., Станкевич М. Е., Купранец Н. М., Якорева А. Р., Клейменова В. И., Клименко С. К.—ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 193.
96. Харченко В. Г., Клейменова В. И., Якорева А. Р. Авт. св. 225889; Бюл. Изобр. 1968, № 28.
97. Allen C. F., Sallans H. R.—Can. J. Res, 1933, vol. 9, p. 574.
98. Власова Л. В., Тырина Т. И., Клименко С. К., Харченко В. Г.—ХГС, 1979, № 4, с. 470.
99. Евтушенко И. Я., Клименко С. К., Харченко В. Г., Ионин Б. И.—ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 1807.
100. Власова Л. В., Клименко С. К. Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов, 1977, с. 6.
101. Николаева (Бережная) М. Н. Исследование в области химии бициклических сульфидов. Автореф... канд. хим. наук., Саратов, 1976.
102. Харченко В. Г., Клименко С. К., Купранец Н. М., Столбова Т. В., Монахова И. С., Фоменко Л. А.—ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 186.
103. Евтушенко И. Я., Клименко И. Я., Харченко В. Г., Ионин Б. И.—ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 193.



104. Лелюх Л. И., Харченко В. Г. — ЖОрХ, 1974, т. 10 с. 1547.
105. Федотова О. В.; Кривенько А. П., Харченко В. Г. — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1782.
106. Харченко В. Г., Кривенько А. П., Федотова О. В., Евтушенко И. Я., Щербаков А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1980, № 10, с. 1337.
107. Митюрин К. В., Харченко В. Г., Черкесова Л. В. — ХГС, 1982, № 3, с. 317.
108. Харченко В. Г., Крупина Т. И., Клименко С. К. — ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 1899.
109. Харченко В. Г., Клименко С. К. — ХГС, 1967, № 4, с. 630.
110. Харченко В. Г., Крупина Т. И., Рассудова А. А. — ХГС, 1969, № 2, с. 226.
111. Харченко В. Г., Клименко С. К., Крупина Т. И. Авт. св. 191580; Бюл. изобр., 1967, № 4.
112. Харченко В. Г., Клименко С. К., Рассудова А. А., Авт. св. 176921; Бюл. изобр., 1965, № 24.
113. Ярцева Н. М., Харченко В. Г. — В кн.: Материалы 33 научно-технической конференции. Саратов. 1970, с. 22.
114. Блинохватов А. Ф., Марковцева О. В., Шлайдер И. А., Харченко В. Г. — ХГС, 1981, № 5, с. 640.
115. Мартемьянова Н. И., Курамшин М. И., Дудин С. В., Харченко В. Г. — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1020.
116. Мартемьянова Н. И., Карасев Е. А. Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов, 1982, с. 80.
117. Харченко В. Г., Крупина Т. И. — ХГС, 1967, № 3, с. 468.
118. Харченко В. Г., Крупина Т. И., Клименко С. К., Рассудова А. А. — ЖОрХ, 1965, т. 1, с. 2235.
119. Харченко В. Г., Крупина Т. И., Клименко С. К., Рассудова А. А. — ХГС, 1972, № 9, с. 1196.
120. Харченко В. Г., Клейменова В. И., Якорева А. Р. — ХГС, 1971, вып. 3, с. 79.
121. Столбова Т. В., Клименко С. К., Щербаков А. А., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Харченко В. Г. — ХГС, 1981, № 10, с. 1324.
122. Харченко В. Г., Чалая С. Н. 1, 5-Дикетоны, Саратов, 1977.
123. Pontecella L. S., Schlessinger R. N. — J. Am. Chem. soc., 1968, vol. 90, p. 4190.
124. Schlessinger R. N., Schultz A. G. — J. Am. Chem. soc., 1968, vol. 90, p. 1671.
125. Hoffman J. M., Schlessinger R. N. — J. Am. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 3952.
126. Cava M. P., Husbands G. R. M. — J. Am. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 3952.
127. Тиличенко М. Н. Научный ежегодник. Саратов, 1954, с. 510.
128. Тиличенко М. Н. Ученые записки СГУ. Саратов, 1962, т. 75, с. 60.
129. Bărbulescu N. — An. Univ. C. J. Parhon stiint natur, 1957, № 13, p. 101.
130. Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф. — ХГС, 1978, № 12, с. 1615.
131. Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 2462.
132. Харченко В. Г., Клименко С. К. — ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 599.
133. Монахова И. С., Фоменко Л. А. — В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений, Саратов, 1977, с. 46.
134. Дорофеев Г. Н., Садекова Е. И., Кузнецов Е. В. Препаративная химия пирилиевых солей, Ростов, 1972, с. 256.
135. Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф. — ХГС, 1975, № 1, с. 274.
136. Харченко В. Г., Чалая С. Н. — ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 1540.
137. Харченко В. Г., Ярцева Н. М., Кожевникова Н. И., Рассудова А. А. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 99.
138. Щербаков А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т., Харченко В. Г. — ХГС, 1979, № 11, с. 1470.

139. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Коршунова К. М. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 663.
140. Власова Л. В., Клименко С. К. — В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов, 1979, с. 6.
141. Diltthey W., Taucher R.— Ber., 1920, Bd. 53, S. 252.
142. Diltthey W., Botter T.— Ber., 1919, Bd. 52, S. 2040.
143. Diltthey W.— Ber., 1919, Bd. 52, S. 1195.
144. Diltthey W., Burger B.— Ber., 1921, Bd. 54, S. 825.
145. Diltthey W.— J. pr. Chem., 1921, Bd. 101, S. 177.
146. Diltthey W., Floret E.— Ann., 1924, Bd. 440, S. 89.
147. Diltthey W., Quint F.— J. pr. Chem., 1931, Bd. 134, S. 1.
148. Diltthey W.— Ber., 1920, Bd. 53, S. 361.
149. Diltthey W.— Ber., 1920, Bd. 55, S. 1275.
150. Ariyan Z. S., Suschitzky N.— J. Chem. Soc., 1961, p. 2242.
151. Allen C. F., Barker W. E.— J. Am. Chem. Soc., 1932, vol. 54, p. 736.
152. Balaban A., Nenitzescu C.— Ber., 1960, Bd. 93, S. 599.
153. Carvalho A. P.— C. R., 1934, vol. 199, p. 1430.
154. Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В. — ЖОХ, 1965, т. 34, с. 632.
155. Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В., Новикова В. Н., Корольченко Г. А. — В кн.: Гетероциклические соединения в органическом синтезе, Киев, 1964, т. 31, с. 77.
156. Siemiatycki M., Fugnitto R.— Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, p. 538.
157. Nenitzescu C. D.— Ann., 1931, Bd. 491, S. 189.
158. Дорофеенко Г. Н., Корольченко Г. А., Кривун С. В. — ХГС, 1965, т. 11, с. 817.
159. Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В., Межеричкий В. В. — ЖОХ, 1965, т. 35, с. 632.
160. Hill W. D.— J. Chem. Soc., 1935, p. 1115.
161. Allen C. F., Barker W. E.— J. Am. Chem. Soc., 1932, vol. 54, p. 736.
162. Vorländer D., Gärtner S.— Ann., 1899, Bd. 304, S. 1.
163. Vorländer D., Hobohm K.— Ber., 1896, Bd. 29, S. 1836.
164. Vorländer D.— Ber., 1900, Bd. 33, S. 3185.
165. Vorländer D., Kunze K.— Ber., 1926, Bd. 59, S. 2078.
166. Allwin R., Colongel., Criegee R., Dreux I.— Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 1178.
167. Balaban A.— C. R., 1963, vol. 256, p. 4239.
168. Burton H., Praill P. F. G.— J. Chem. Soc., 1960, p. 120.
169. Schroth V., Fischer G.— Zeitschr. Chem., 1964, Bd. 4, S. 281.
170. Simalty M., Carretto I., Sib S.— Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, p. 3920.
171. Simalty M., Carretto I.— Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, p. 2559.
172. Klages F., Triger H.— Chem. Ber., 1953, Bd. 86, S. 1327.
173. Diltthey W.— Ber., 1920, Bd. 53, S. 261.
174. Дорофеенко Г. Н., Назарова З. Н., Новиков В. Н.— ЖОХ, 1964, т. 34, с. 3918.
175. Farcasiu D., Dasilescu A., Balaban A.— Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 681.
176. Dimroth K.— Angew. Chem., 1960, S. 331.
177. Lombard R., Stephan I. P.— Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 1458.
178. Crúrsá S., Sallay P. Deak Gy.— Acta Chim. acta sci Hung., 1973, vol. 79, p. 349.
179. Харченко В. Г., Клименко С. К., Бережная М. Н., Евтушенко И. Я.— ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1302.
180. Stephan I. P.— Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 1458.
181. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г., Татаринов А. С.— ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 444.
182. Клименко С. К., Ярцева Н. М., Бережная М. Н., Станкевич М. Е., Харченко В. Г. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 2206.
183. Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф., Митюрин К. В., Парнес З. Н.,

Курсантов Д. Н.— ДАН, сер. хим., 1976, № 3, с. 612.

184. Блинохватов А. Ф. Исследования в области химии  $\beta$ -циклокетолов и продуктов их превращений. Автореф... канд. хим. наук, Саратов, 1975.

185. Hubaut R., Landais I.— C. R., 1974, vol. 279, p. 1247.

186. Arigan Z. S., Suschitzky N.— J. Chem. Soc., 1961, p. 2242.

187. Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф.— ХГС, 1975, № 1, с. 274.

188. Харченко В. Г., Крупина Т. И., Якорева А. Р. Авт. свид. 179778. Бюл. изобр., 1966, № 6.

189. Харченко В. Г., Клименко С. К., Клейменова В. Н., Купранец Н. М., Якорева А. Р.— ХГС, 1971, с. 73.

190. Харченко В. Г., Якорева А. Р. Авт. св. 216747. Бюл. изобр., 1968, № 15.

191. Харченко В. Г., Клейменова В. Н., Якорева А. Р. Авт. св. 225889. Бюл. изобр., 1968, № 28.

192. Харченко В. Г., Купранец Н. М., Поликарпова А. В., Крупина Т. И., Клименко С. К. Авт. св. 255202. Бюл. изобр., 1969, № 33.

193. Соболева С. В., Дьяченко О. А., Атовмян Л. О., Харченко В. Г., Клименко С. К.— ЖСтрХ, 1978, т. 19, с. 499.

194. Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г., Якорева А. Р., Крупина Т. И.— В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов. 1977, с. 66.

195. Харченко В. Г., Купранец Н. М., Станкевич М. Е., Бережная М. Н. Авт. св. 287028. Бюл. изобр., 1970, № 35.

196. Харченко В. Г., Буров Е. В., Седавкина В. А.— ХГС, 1981, № 12, с. 1604.

197. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Коршунова К. М.— ХГС, 1982, № 5, с. 708.

198. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г.— ХГС, 1975, № 5, с. 643.

199. Столбова Т. В., Клименко С. К., Харченко В. Г.— ЖОрХ, 1980, с. 178.

200. Харченко В. Г., Станкевич М. Е., Якорева А. Р., Рассудова А. А., Ярцева Н. М.— ХГС, 1972, № 7, с. 916.

201. Харченко В. Г., Крупина Т. И., Блинохватов А. Ф.— В кн.: Тиоксантены, гидротиоксантены и их производные. Саратов. 1979, с. 19.

202. Molenaar E., Strating I.— Tetrahedron Lett., 1965, № 33, p. 2941.

203. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г., Кожевникова Н. И.— ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 2421.

204. Утянская Э. З., Винник М. И.— ЖФХ, 1970, т. 44, с. 1040.

205. Reynolds G. A.— Syntheses, 1975, № 10, p. 638.

206. Reynolds G. A., Allan J. A.— J. Heterocycl. Chem., 1972, vol. 9, № 5, p. 1105.

207. Reynolds G. A., Allan J. A.— J. Heterocycl. Chem., 1976, vol. 13, № 5, p. 1089.

208. Kasyesy K., Masacugu I., Hicao K., Kanyity F.— J. Chem. Soc. Japan. Soc., 1963, vol. 84, p. 432.

209. Schmidt R. R., Schwillie D.— Ber., 1969, Bd. 102, S. 269.

210. Suld G., Price Ch.— J. Am. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2094.

211. Price Ch., Hori M., Polk P. M.— J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 2278.

212. Polk M., Siskin M., Price Ch.— J. Am. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 1206.

213. Price Ch., Follweiler D. H.— J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 3202.

214. Price Ch., Parasaran T., Laksiminarayan T. V.— J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 1034.

215. Price Ch., Pirelani H.— J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1718.

216. Price Ch., Siskin M., Miao C.— J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 794.

217. Allan J. A., Reynolds G. A., Petropoulos C. C.— J. Heterocycl. Chem., 1972, vol. 9, № 4, S. 783.

218. *Pettit R.*—Tetrahedron. Lett., 1960, № 1, p. 11.
219. *Lütringhaus A., Engelgard N.*—Angew. Chem., 1961, Bd. 73, S. 218.
220. *Faust I.*—Z. Chem., 1968, Bd. 8, N 5, S. 171.
221. *Föhlisch B., Krakenberger D.*—Ber., 1968, Bd. 101, S. 3990.
222. *Kinnon D. M.*—Can. J. Chem., 1970, vol. 48, p. 3388.
223. *Collie I. N., Tichle T.*—J. Chem. Soc., 1899, vol. 75, p. 710.
224. *Бельский Д. М., Дорофеев Г. Н., Простаков С. Н., Шерстюк В. П., Чумаков Ю. И.*—В кн.: Гетероциклы в органическом синтезе, Киев, 1970, с. 108.
225. *Kolbrich G.*—Ann., 1961, Bd. 648, S. 114.
226. *Letsinger R. L., Jamison J. D.*—J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 193.
227. *Werner A.*—Ber., 1901, Bd. 34, S. 3310.
228. *Finsi C.*—Gazz., 1932, t. 62, p. 211; Zbl., 1932, 11, 540.
229. *Hilditch T. P., Smiles S.*—J. Chem. Soc., 1911, p. 145.
230. *Mann F. G., Tyrnbull I. H.*—J. Chem. Soc., 1951, p. 757.
231. *Comberg M., Cone L. H.*—Ann., 1910, Bd. 37, S. 183.
232. *Schwain C. G., Boyles H. B.*—J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 870.
233. *Degani J., Fochi R., Spunta G.*—Boll. Scient. Fac. Chim. Ind. Bologna, 1968, vol. 26, N 1, p. 3, 31.
234. *Hori M., Kataoka T., Shimizu H., Onogi K.*—J. Pharm. Soc. Jap., 1978, vol. 98, N 10, p. 1341.
235. *Traverso G.*—Chem. Ber., 1958, Bd. 91, S. 1224.
236. *Teague H. J., Tucker W. P.*—J. Org. Chem., 1967, vol. 32, N 10, p. 3140, 3144.
237. *Sauve J.—P., Lozach N.*—Bull. Soc. Chim. Fr., 1980, N 2, p. 427.
238. *Sauve J.—P., Lozach N.*—Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, N 5—6, p. 1196.
239. *Hartmann N.*—I. pr. chem., 1971, Bd. 313, N 6, S. 1113.
240. *Hartmann H.*—Tetrahedron Lett., 1972, N 38, p. 3977.
241. *Hartmann H., Forter D.*—J. pract. chem., 1971, Bd. 313, N 6, S. 1110.
242. *Liebscher I., Hartmann H.*—Z. Chem., 1973, Bd. 13, N 9, S. 3423.
243. *Hartmann H.* Пат. ГДР, 1971, N 84651.
244. *Liebscher In., Hartmann H.* Пат. ГДР, 1974, N 106176. РЖХим, 1975, 11-0—232П.
245. *Liebscher In., Hartmann H.* Пат. ГДР, 1977, N 126308.
246. *Liebscher In., Hartmann H.* Пат. ГДР, 1975, N 113911; РЖХим, 1976, № 20—0—91П.
247. *Liebscher In., Hartmann H.* Пат. ГДР, 1976, N 112385; РЖХим, 1978, 3Н—263П.
248. *Behringer H., Grimm A.*—Ann. Chem., 1965, Bd. 682, S. 188.
249. *Liebscher In., Hartmann H.*—Tetrahedron, 1977, vol. 331, p. 731.
250. *Engelhard N., Kolb A.*—Lieb. Ann. Chem., 1964, Bd. 673, S. 136.
251. *Engelhard N., Kolb A.*—Angew. Chem., 1963, Bd. 75, S. 1117.
252. *Dolci M., Fochi R.*—J. Heterocycl. Chem., 1976, vol. 13, N 2, p. 365.
253. *Voung T. E., Hamel C. R.*—J. Org. Chem., 1970, vol. 35, p. 816.
254. *Voung T. E., Hamel C. R.*—J. Org. Chem., 1970, vol. 35, p. 821.
255. *Voung T. E., Ohnmacht C. I.*—J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 1306.
256. *Григорьева А. И., Лебедева Г. К., Снегирева Л. П., Квитко И. Я.*—ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 637.
257. *Faust J., Speier Q., Mayer U. R.*—J. Pract. Chem., 1969, Bd. 311, S. 61.
258. *Laban G., Mayer R.*—Z. Chem., 1967, Bd. 7, N 6, S. 227.
259. *Voung T. E., Ohnmacht C. I.*—J. Org. Chem., 1967, vol. 32, N 2, p. 444.
260. *Bourdais J.*—Tetrahedron Lett., 1970, N 33, p. 2895.
261. *Schonberg A., Asker W.*—J. Chem. Soc., 1945, p. 198.
262. *Schonberg A., Asker W.*—J. Chem. Soc., 1946, p. 604.
263. *Schonberg A., Ardene R.*—Ber., 1968, Bd. 101, S. 346.
264. *Schonberg A., Asker W.*—Chem. Rev., 1945, Bd. 37, N 1, S. 1.
265. *Arndt F., Scholz E., Nachtley P.*—Ber., 1924, Bd. 57, S. 1903.

265. Arndt F., *Nachlwey P* — Ber., 1923, Bd. 56, S. 2406.
266. Харламова Е. Н., Гурьянова Е. Н., Харченко В. Г. — ЖСХ, 1971, т. 12, с. 637.
267. Харламова Е. Н., Гурьянова Е. Н., Клименко С. К., Харченко В. Г. — ХГС, 1978, № 6, с. 744.
268. Пучкова В. В., Гурьянова Е. Н., Харченко В. Г., Рассудова А. А. — ЖОрХ, 1973, т. 19, вып. 7, с. 1531.
269. Koch H. P., Moffitt W. E. — Trans Faraday Soc., 1951, vol. 47, p. 7.
270. Hortmann A. G., Harris R. L. — J. Am. Chem. Soc., 1970, vol. 92, N 6, p. 1803.
271. Degani I., Fochi R., Spunta G. — Ann. Chem. (Rome), 1971, t. 61, p. 6.
272. Евтушенко И. Я., Клименко С. К., Ионин Б. И., Харченко В. Г. — ЖОрХ, 1975, т. 9, с. 2417.
273. Smith A. E., Kalisch R., Smutny E. I. — Acta Kristallorg., 1972, Sect B, vol. 28, N 12, p. 3494.
274. Haque M. — U., Caughlan C. N. — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, N 10, p. 3017.
275. Пронин А. Ф. Квантово-химическое исследование структуры и реакционной способности тиопиранов. Автореф... канд. хим. наук, Саратов, 1978.
276. Клименко С. К., Харченко В. Г., Столбова Т. В. — ХГС, 1978, N 1, с. 3.
277. Filds E. K., Meyerson S. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, p. 937.
278. Hori M., Kataoka T., Schmizu H., Onogi K. — J. Pharm. Soc. Jap., 1978, vol. 98, N 10, p. 1333.
279. Bonthron B. W., Reid D. H. — J. Chem. Soc., 1959, p. 2773.
280. Bonthron B. W., Reid D. H. — Chem. and Ind., 1960, vol. 38, p. 1192.
281. Degani I., Fochi R., Spunta G. — Ann. Chem., 1968, vol. 58, N 3, p. 263.
282. Degani I., Fochi R., Spunta G. — Ann. Chem., 1971, vol. 61, N 10, p. 662.
283. Харченко В. Г., Кривенько А. П., Федотова О. В., Щербаков А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1980, N 8, с. 1060.
284. Кожевникова Н. И. — В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений, Саратов, 1982, с. 80.
285. Харченко В. Г., Клименко С. К., Крупина Т. И. — ХГС, 1971, вып. 3, с. 76.
286. Харченко В. Г., Клименко С. К., Крупина Т. И. — ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 1344.
287. Харченко В. Г., Станкевич М. Е., Якорева А. Р., Лилиенфельд Е. Г. — ХГС, 1971, N 3, с. 422.
288. Клименко С. К., Столбова Т. В., Харченко В. Г. — ХГС, 1981, N 10, 1338.
289. Das K. G., Gogte V. N., Seetha M., Tilak B. D. — Indian J. Chem., 1972, vol. 10, N 9, p. 924.
290. Tilak B. D., Panse G. T. — Indian J. Chem., 1969, vol. 7, p. 191.
291. Блинохватов А. Ф., Парнес З. Н., Харченко В. Г., Курсанов Д. Н. — Изв. АН СССР, 1974, N 8, с. 1831.
292. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Блинохватов А. Ф., Власова Л. В., Чиченкова Л. Г. — В кн.: Химия дикарбонильных соединений. Рига, 1976, с. 172.
293. Харченко В. Г., Клименко С. К., Столбова Т. В., Чалая С. Н. — ЖОрХ, 1977, т. 13, вып. 2, с. 443.
294. Харченко В. Г., Кожевникова Н. И. — ХГС, 1983, N 2, с. 200.
295. Харченко В. Г., Кожевникова Н. И., Щербаков А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1980, N 3, с. 324.
296. Щербаков А. А. Об особенностях превращений тиопиранов, их конденсированных и изоэлектронных аналогов при действии кислот. Автореф... канд. хим. наук, Саратов, 1983.
297. Харченко В. Г., Кожевникова Н. И., Воронина Н. В. — ХГС, 1979, N 4, с. 562.
298. Харченко В. Г., Кожевникова Н. И., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г.,

Иванова Н. Н.—ХГС, 1981, N 3, с. 405.

299. Qstensen E. T., Abdattah A. A.—A., Skaare S. H., Mishrikey M. M.—*Acta Chem. Scand.*, 1977, vol. 1331, p. 496.

300. Берберова Н. Т., Бумбер А. А., Нехорошев М. В., Панов В. Б., Охлобыстин О. Ю.—ДАН СССР, сер. хим., 1979, т. 246, с. 108.

301. Misrikey M. M., Qstensen E. T.—*Acta Chem. Scand.*, 1976, vol. 30, N 4, p. 329.

302. Tilak B. D., Muljiani Z.—*Tetrahedron*, 1968, vol. 24, p. 949.

303. Degani I., Fochi R., Vincenzi C.—*Boll. Sci. Fac. Chim. industr. Bologna*, 1965, vol. 23, N 2—3, p. 243.

304. Degani I., Fochi R., Vincenzi C.—*Boll. Sci. Fac. Chim. industr. Bologna*, 1965, vol. 23, N 1, p. 21.

305. Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю.—Успехи хим., 1979, т. 48, с. 1968.

306. Нехорошев М. В., Охлобыстин О. Ю.—ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1294.

307. Панов В. Б., Нехорошев М. В., Охлобыстин О. Ю.—ДАН СССР, сер. хим., 1978, т. 243, N 2, с. 372.

308. Левит А. Ф., Киприанов Л. А., Богилло В. И., Нехорошев М. В., Панов В. Б., Грачеров И. П., Охлобыстин О. Ю.—ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 1344.

309. Панов В. Б., Нехорошев М. В., Охлобыстин О. Ю.—ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 2224.

310. Панов В. Б., Нехорошев М. В., Охлобыстин О. Ю.—ДАН СССР, сер. хим., 1980, т. 249, N 3, с. 622.

311. Дрыгина О. В., Дорофеенко Г. Н., Охлобыстин О. Ю.—ЖОбщ. Х, 1981, т. 51, с. 868.

312. Берберова Н. Т., Бумбер А. А., Нехорошев М. В., Панов В. В., Охлобыстин О. Ю.—ДАН СССР, сер. хим., 1979, т. 246, N 1, с. 108.

313. Берберова Н. Т. О механизме дегидрирования гетероциклических соединений. Автореф... канд. хим. наук. Горький, 1980.

314. Шилов В. Н., Чупахин О. Н., Сосонкин И. М., Субботин В. А.—ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 202.

315. Чупахин О. Н., Сосонкин И. М., Матерн А. И., Строгов Г. Н.—ДАН СССР, сер. хим., 1980, т. 250, N 4, с. 875.

316. Сосонкин И. М., Домарев А. Н., Кожевникова Н. И. Харченко В. Г.—ХГС, 1984, № 3, с. 318.

317. Харченко В. Г., Кожевникова Н. И.—ХГС, 1983, № 12, с. 1689.

318. Nguen M., Cuong K., Fournier F., Basshier M. I—J.—C. R. 1970, vol. 271 C, N 25, p. 1626.

319. Fleming R. H., Murray B. M.—J. Org. Chem., 1979, vol. 44, N13, p. 2280.

320. Abdallah A. A., Nahas H. M.—J. Heterocycl. Chem., 1981, vol. 18, N 8, p. 1517.

321. Sugiyama N., Sato J., Kataoka H., Jamada K.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, vol. 42, p. 3005.

322. Ishibe N., Odani M.—J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 3142.

323. Ishibe N., Odani M.—Chem. commun., 1971, p. 702.

324. Ishibe N., Odani M., Tamura R.—J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1972, vol. 1, p. 1203.

325. Ishibe N., Tamura M.—J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 2279.

326. Schweizer E. E., Parham W. E.—J. Am. Chem., 1960, vol. 82, p. 4085.

327. Parham W. E., Schweizer E. E.—J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 1733.

328. Parham W. E., Christensen L., Groen S. H., Dobson R. M.—J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 2211.

329. Parham W. E., Konces R.—J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4034.

330. Dimroth K., Kunzebach W., Soyno M.—Ber., 1966, Bd. 99, S. 2351.

331. King I. F., Lewars E. G., Harling D. R. K., Enanora R. M.—Can. J. Chem. 1975, vol. 53, p. 3656.

332. Parham W. E., Weetmann D. E.—J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 56.

333. Ruwet A., Meessen I., Renon M.—Bull. Soc. Chim. Belges, 1969,

- vol. 78, p. 459.
334. *Ruwet A., Renson M.*—Bull. Soc. Chim. Belges, 1968, vol. 77, p. 465.
335. *Мацукава, Сиракава, Якугаку Дзасси.* 1953, vol. 73, p. 18; РЖХим. 1954, 35836.
336. *Fehnel E. A.*—J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 1063.
337. *Graebe G., Schultess O.*—Ann. Chem., 1891, Bd. 263, S. 1.
338. *Molenaar E., Strating I.*—Rec. trav. chim., 1967, vol. 86, p. 1047.
339. *Skattebl L., Boulette B., Solomen S.*—J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 548.
340. *Rossi I., Pagani G.*—Tetrahedron Lett., 1966, p. 2120.
341. *Pagani G.*—Gazz. Chem. ital., 1967, vol. 97, p. 1518.
342. *Pagani G., Maiorana S.*—Chem. Ind. (Milano), 1971, vol. 53, p. 259.
343. *Bradamante S., Mangia A., Pagani G.*—Tetrahedron Lett., 1970, p. 3381.
344. *Bradamante S., Maiorana S., Mangia A., Pagani G.*—Tetrahedron Lett., 1969, p. 2971.
345. *Maiorana, Pagani G.*—Chim. Ind. (Milano), 1966, vol. 48, p. 1195.
346. *Bradamante S., Maiorana S., Pagani G.*—J. Chem. Soc. Perkin, 1972, part 1, N 3, p. 282, 284.
347. *Bradamante S., Mangia A., Pagani G.*—J. Chem. Soc., B., 1971, N 3, p. 545.
348. *Bradamante S., Maiorana S., Pagani G.*—J. Chem. Soc., B., 1971, N 1, p. 74.
349. *Price C. C., Oae S.* Sulfur Bonding. N. V., 1962, p. 61.
350. *Haake P., Miller W. B., Tyssee D. A.*—J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3577.
351. *Robinet G., Dagnag P., Amans C., Labarre I.*—J. Chim. Phys., 1969, vol. 66, p. 63.
352. *Dagnag P., Castan P., Labarre I.*—J. Chim. Phys., 1970, vol. 67, p. 522.
353. *Pagani G. A.*—J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1974, part. 2, N 11, p. 389.
354. *Pagani G. A.*—J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1974, part 1, p. 163.
355. *Molenaar E., Strating I.*—Rec. trav. chim., 1967, vol. 86, p. 436.
356. *Finlay I. D., Hall C. R., Smith D. S. H.*—Tetrahedron Lett., 1977, N 13, p. 1149.
357. *Gaviraghi G., Pagani G.*—J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1973, part. 2, N 1, p. 50.
358. *Schmidt R. R., Burkert U.*—Tetrahedron Lett, 1973, N 44, p. 4355.
359. *Schmidt R. R., Burkert U., Prewo R.*—Tetrahedron Lett, 1975, N 40, p. 3477.
360. *Пронин А. Ф., Харченко В. Г., Багатурьянц А. А.*—ХГС, 1977, N 7, с. 994.
361. *Пронин А. Ф., Харченко В. Г.*—В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов, 1977, с. 58.
362. *Everhardus R., H. Gräffing R., Brandsma L.*—Rec. trav. Chim., 1978, vol. 97, N 3, p. 69.
363. *Gräffing R., Brandsma L.*—Rec. trav. chim., 1978, vol. 97, N 7, p. 208.
364. *Gräffing R., Brandsma L.*—Rec. trav. chim., 1980, vol. 99, N 1, p. 23.
365. *Aso Y., Yodat M., Nakagawa M.*—Tetrahedron Lett., 1982, vol. 23, N 24, p. 2473.
366. *Харченко В. Г., Смирнова Н. С., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г., Татаринов А. С.*—ЖОрХ, т. II, с. 1543.
367. *Харченко В. Г., Смирнова Н. С.*—В кн.: Основной органический синтез и нефтехимия, Ярославль, 1978, вып. 10, с. 3.
368. *Смирнова Н. С., Клименко С. К., Бережная М. Н., Столбова Т. В., Харченко В. Г.*—ЖОрХ, 1975, т. II, с. 440.
369. *Клименко С. К., Столбова Т. В., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г.*—ХГС, 1981, N 10, с. 1347.
370. *Смирнова Н. С., Лелюх Л. И., Коршунова К. М., Евтушенко И. Я.,*

Харченко В. Г.— ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1947.

371. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Смирнова Н. С.— В кн.: Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений. Новосибирск, 1979, с. 78.

372. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Смирнова Н. С., Рыбина Г. И., Коршунова К. М.— ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 182.

373. Campbell I. B., Lavagnino E. R., Morin R. B., Spry D. O.— Ann. N. V. Acad. sci., 1970, vol. 172, № 9, p. 261.

374. Pulman D. A., Whiting D. A.— Chem. Comm., 1971, № 15, p. 831.

375. Блиохватов А. Ф., Марковцева О. В., Нефедова Н. А., Харченко В. Г., Парнес З. Н.— ХГС, 1981, № 4, с. 564.

376. Харченко В. Г., Клименко С. К., Крупина Т. И., Рассудова А. А.— ХГС, 1971, вып. 3, с. 82.

377. Rossi S., Pagani G.— Tetrahedron Lett., 1966, № 19, p. 2129.

378. Назаров И. Н., Гурвич И. А., Кузнецова А. И.— ЖОрХ, 1952, т. 22, № 7, с. 1236.

379. Дрозд В. Н., Зефилов Л. И.— ЖОрХ, 1968, т. 4, с. 852.

380. Campbell I. B., Lavagnino E. R., Morin R. B., Spry D. O.— Ann. N. V. Acad. sci., 1970, vol. 172, № 9, p. 261.

381. Смирнова Н. С., Лелюх Л. И., Чалая С. Н., Коршунова К. М., Чиченкова Л. Г.— В кн.: Исследования в области синтеза и катализа органических соединений, Саратов, 1975, с. 17.

382. Hinnen A., Dreux I.— Bull. Soc. Chim., 1964, p. 1492.

383. Pouifeir P., Gagnaire D., Dreux I.— Bull. Soc. Chim., 1966, p. 689.

384. Royer I., Dreux I.— Bull. Soc. chim., 1972, p. 707

385. Hirsch I., Schwartzkopf G.— J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 3534.

386. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Смирнова Н. С., Коршунова К. М., Рыбина Г. И.— ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 2184.

387. Харченко В. Г., Боженова О. А., Шебалдова А. Д.— ЖОрХ, 1982, с. 2435.

388. Харченко В. Г., Шебалдова А. Д., Боженова О. А. Авт. св. 929641. Бюл. изобр, 1982, № 19.

389. Konteckyi.— Coll. czech. chem. commun, 1959, vol. 24, p. 1608.

390. Zahradnik I., Kontecky I.— Coll. czech. chem. commun, 1963, vol. 28, p. 1117.

391. Joshida Z. J.— Karay Kora Chem. ind. Jap., 1974, vol. 25, № 3, p. 363.

392. Balaban A., Bedford G., Katritzky A.— J. Chem. Soc., 1964, p. 1646.

393. Sugimoto X.— Karaky Chem. Jap., 1970, № 9, p. 829.

394. Joneda S., Sugimoto T., Josida Z.— Tetrahedron, 1973, vol. 29, № 14, p. 2009.

395. Пронин А. Ф., Харченко В. Г., Багатурьянц А. А.— ХГС, 1976, № 12, с. 1627.

396. Харченко В. Г., Шебалдова А. Д., Кравцова В. Н., Смирнова Н. С., Пронин А. Ф.— В кн.: Некоторые вопросы химии дикетонов и соединений на их основе. Саратов, 1979, с. 66.

397. Palmer M. H., Findlay R. H., Moyes W., Gaskell A. I.— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1975, part. 2, p. 841.

398. Mayer R., Hartmann H., Fabian I., Mehlhorn A.— Z. Chem., 1967, S. 209.

399. Fabian K., Hartmann H., Fabian I., Mayer F.— Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 4705.

400. Joshida Z., Sugimoto H., Joneda S.— Tetrahedron, 1972, vol. 28, p. 5873.

401. Fabian I., Melhorn A., Zahradnik R.— Theor. Chim. Acta, 1968, vol. 12, p. 247.

402. Mayer R., Sühnel I., Hartmann H., Fabian I.— Z. Phys. Chem. (DDR) 1975, vol. 256, p. 792.

403. Muster A., Vavra M., Skoupy I., Zahradnik R. M.— Collect. czech. chem. commun, 1972, vol. 37, p. 1520.

404. Fabian I., Fabian K., Hartmann H.— Theor. chim. Acta, 1968, vol. 12, p. 319.

405. Balaban A. T., Sahint V. E., Keplinger E.— Tetrahedron, 1960, vol. 9, p. 163.



406. Толмачев А. И., Шулежко Л. М., Корнилов М. Ю.— Укр. хим. журн. 1974, т. 15, с. 287.
407. Degani I., Taddei F., Vincenzi C.— Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna, 1967, vol. 25, p. 61.
408. Katritzky A., Boulton A. Chemistry of Heterocyclics. N—I. c. a. acad. Press., 1979, vol. 25, p. 21.
409. Turnbo R., Sullivan D., Pettit R.— J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 5630.
410. Bernardi F., Csizmadia I. G., Schlegel H. B., Wolfe S.— Canad. J. Chem., 1975, vol. 53, p. 1144.
411. Zahradnik R., Parkanyi C.— Collect. czech. Chem. commun., 1965, vol. 30, p. 3016.
412. Canalini G., Degani J. Fochi R.— Ann. Chim. (Roma), 1967, vol. 57, p. 1045.
413. Degani I., Fochi R., Spunta G.— Boll. sci. fac. chim. industr. Bologna, 1965, vol. 23, p. 151.
414. Degani I., Fochi R.— Ann. Chim. (Roma), 1968, vol. 58, p. 251.
415. Кривун С. В., Дульская С. В.— ХГС, 1970, № 11, с. 1454.
416. Degani I., Fochi R., Spunta G.— Gazz. Chim. Ital., 1967, vol. 97, p. 388.
417. Joshida Z., Sugimoto H., Sugimoto T., Joneda S.— J. Org. Chem., 1973, vol. 38, № 23, p. 3990.
418. Толмачев А. И. Полиметиновые красители на основе пиранов и солей пирилия. Автореф. докт. хим. наук, Киев, 1975.
419. Кривун С. В.— ХГС, 1971, № 1, с. 14.
420. Кривун С. В.— ДАН СССР, сер. хим. 1968, т. 180, с. 815.
421. Allan J. A., Chang I. C., Costa L. F., Reynolds G. A.— J. Chem. and Engineering Data, 1977, vol. 22, № 1, p. 101.
422. Klandermann B. H., Hoestrey D. C.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 377.
423. Joshida Z., Joneda S., Sugimoto T.— Chem. Lett., 1972, p. 17.
424. Harris D. I., Kan G. V—P., Snieckus V., Keingsberg E.— Can. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 2798.
425. Joschizo S.— J. Chem. Soc. Jap., 1980, № 4, p. 604.
426. Haley N. F.— J. Heterocycl. Chem., 1977, vol. 14, № 7, p. 1245.
427. Amiet R. G., Johns R. B.— Aust. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 1279.
428. Balaban A. T.— Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 739, 743.
429. Баранов С. Н., Ладовская М. А., Кривун С. В.— ХГС, 1971, № 4, с. 565.
430. Eistert B., Arackal T.— Chem. Ber., 1975, Bd.108. № 7, S. 2397.
431. Eistert B., Schmidt A., Arackal T.— Chem. Ber., 1976, B 109, S. 1549.
432. Balaban A. T., Schoth W., Fischer G.— Heterocycl. Chem., 1969, vol. 10; p. 241.
433. Joshida Z., Joneda S., Sugimoto H., Sugimoto T.— Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 6083.
434. Reynolds G. A., Allan I. A.— J. Heterocycl. Chem., 1971, vol. 8, p. 301.
435. Харченко В. Г., Крупина Т. И., Клименко С. К., Ярцева Н. М., Бережная М. Н., Милованова В. М., Кожевникова Н. И.— ХГС, 1974, № 1, с. 64.
436. Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И.— ХГС, 1981, № 9, с. 1195.
437. Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Ищенко А. А., Толмачева А. И.— ХГС, 1981, № 10, с. 1327.
438. Куликова Л. К., Клименко С. К., Столбова Т. В.— ХФЖ, 1976, № 1, с. 73.
439. Толмачев А. А., Деревянко Н. А., Ищенко А. А.— ХГС, 1982, № 9, с. 1178.
440. Толмачев А. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А.— ХГС, 1982, № 9, с. 1173.
441. Allan I. A., Reynolds I. A.— J. Heterocycl. Chem., 1977, vol. 14, № 1, p. 119.

442. Баранов С. Н., Буряк И. А., Кривун С. В.— ДАН УССР, 1971, Б, с. 629
443. Brown E. J., Leaver D., Kinnon D. M.— J. Chem. Soc., 1970, p. 1202.
444. Толмачев А. И., Срибная В. П.— ХГС, 1966, с. 183.
445. Jonedo S., Sugimoto T., Tanaka O., Moriya I., Joshida Z.— Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2669.
446. Undheim K., Baklien S.— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1975, part. 1, p. 1366.
447. Кривун С. В., Баранов С. Н., Вознякова О. Ф.— ДАН СССР, сер. хим., 1971, т. 196, с. 600.
448. Кривун С. В., Вознякова О. Ф., Баранов С. Н.— ЖОрХ, 1972, т. 42, с. 58.
449. Chin H. Chen, Reynolds I. A.— J. Org. Chem., 1980, vol. 45, N 12, p. 2453.
450. Reynolds I. A., Chen H. Chin — J. Org. Chem., 1980, vol. 45, N 12, p. 2458.
451. Fabre C., Fugnitto K., Strzelka H.— Hebd. Seances Acad. Sci., 1976, vol. 282, p. 175.
452. Reynolds I. A., Chen H. Chin, Allan I. A.— J. Org. Chem., 1979, vol. 44, N 24, p. 4456.
453. Van Allan I. A., Reynolds I. A.— Tetrahedron Lett., 1969, p. 2047.
454. Reynilds I. A., Chen H. Chin — J. Org. Chem., 1981, vol 46, p. 184.
455. Joschida Z., Sugimoto T., Jonedo S.— Tetrahedron Lett., 1971, p. 4259.
456. Degani J., Vinzenzi J.— Boll. sci. Fac. chim. indust. Bologna, 1967, vol. 25, p. 77.
457. Пальчиков В. А., Жданов Ю. А., Дорофеенко Г. Н.— ЖОрХ, 1965, т. I, с. 1171.
458. Joschida Z., Sugimoto T., Kikukawa O., Jonedo S.— Tetrahedron Lett., 1971, p. 3999.
459. Tilak B. D., Mitra R. B., Muljiani Z.— Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 1939.
460. Клейменова В. И. Исследование в области химии сераорганических соединений, образующихся на основе 1,5-пентандионов. Автореф... канд. хим. наук, Саратов, 1970.
461. Jones I. E. Пат. США 3579345, 1971; РЖХим., 1972,8—Ж 733П.
462. Seus E. J. Пат. США 3591372, 1972; РЖХим. 1972, 6Н73П.
463. Strauden Mayer W. J., Eleming J. Пат. США 3615418, 1971; РЖХим 1972, 16Н526П.
464. Gramza E. P., Owens J. Пат. США 3615396, 1971; РЖХим, 1972, 20Н682П.
465. Gramza E. P. Пат. США 3615415, 1971; РЖХим, 1972, 20Н683П.
466. Kasyesy K., Masacugu U., Hicao K., Kanyity F.— J. Chem. Japan. Pure Chem. Soc., 1963, vol. 83, N 5, p. 432.
467. Pirelahi H., Abdoh I., Hadjmirsadeghi F., Sagherichi H.— J. Hetero cycl. Chem., 1976, vol. 13, N 2, p. 237.
468. Pirelahi H., Abdoh I., Tavassoli M.— J. Heterocycl. Chem., 1977, vol. 14, N 5, p. 199.
469. Price C., Follweiler I., Pirelahi H., Siskin M.— J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 791.
470. Maryanoff B., Stackhouse J., Senkler G., Mislow K.— J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, N 10, p. 2718.
471. Horri M., Kataoka T., Shimizu H., Napita K., Ohto S., Aoki A.— Cem. Lett., 1974, p. 1101.
472. Horri M., Kataoka T.— Kagaku (Kyoto), 1970, vol. 25, p. 838.
473. Horri M., Nozaki M., Kataoka T.— Yakugaku zasshi, 1974, vol. 94, p. 466.
474. Horri M., Kataoka T., Asahi J, Mizuta E.— Chem. Pharm. Bull., 1973, vol. 21, p. 1692.
475. Horri M., Kataoka T., Schmizu H.— Chem. Lett., 1974, p. 1073.
476. Horri M., Kataoka T., Shimizu H., Hsü C.— F.— Chem. Lett., 1974, p. 391.

477. Corey E., Chaykovsky M.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 1345.
478. Horri M.— *Chem. Lett.*, 1974, p. 1117.
479. Maryanoff C.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, N 12, p. 4412.
480. Ogura J., Hounshell W., Maryanoff C., Richter W., Mislow K.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, N 12, p. 3615.
481. Schöllkopf U.— *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1970, B. 9, S. 76.
482. Mislow K.— *Trans. N. I. Acad. Sci.*, 1973, vol. 35, p. 227.
483. Rauk A., Andose J., Frick W., Tang R., Mislow K.— *J. Am. Chem. Soc.* 1971, vol. 93, p. 6507.
484. Senkler J. H., Marianoff B. E., Staukhous J., Andose J. D., Mislow. K. **Organic Sulfur chem. Structure, Mechanism and Synthesis.** London, 1975, p. 157.
485. Trost B. M., Hammen R. F.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, p. 962.
486. Darwish D., Tomilson R. L.— *J. Am. Chem. Soc.* 1968, vol. 30, p. 5938.
487. Campbelt S. J., Darwish D.— *Can. J. Chem.*, 1974, vol. 52, p. 2953.
488. Egan W., Tang K., Zon G., Mislow K.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, vol. 93, p. 6205.
489. Andose J. D., Rauk A., Mistow K.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, vol. 96, p. 6904.
490. Bernardi J., Epiotis H. D., Shaik S., Mislow K.— *Tetrahedron*, 1977, vol. 33, N 23, p. 3061.
491. Hortmann A. G.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 4972.
492. Hortmann A. G., Harris R. L.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, vol. 93, N 10, p. 2471.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

I. ПОЛУЧЕНИЕ ТИОПИРАНОВ	3
4Н- и 2Н-Тиопираны на основе глутарового альдегида и других карбонилсодержащих соединений	3
Термическая циклизация пропаргилвинилсульфидов	4
Функциональные производные 2Н-тиопиранов	5
Конденсированные аналоги тиопиранов — тиохромены и родственные соединения	9
2Н- и 4Н-Тиопираны и их конденсированные аналоги на основе солей тиопирилия	10
1,5-Дикетоны в синтезе тиопиранов и других родственных соединений.	13
Тиопираны на основе кислородных аналогов — пиранов	23
II. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ И ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГОВ	26
Соли тиопирилия и пирилия на основе 1,5-дикетонов	26
Превращение солей пирилия в соли тиопирилия. Реакция Вицингера	38
Соли с незамещенным катионом тиопирилия	40
Соли тиопирилия из тиопиранов, тиопирантионов, тиациклогексанонов	40
Соли тиопирилия, содержащие функциональные группы	45
Конденсированные аналоги солей тиопирилия	46
III. СВОЙСТВА ТИОПИРАНОВ	49
Спектральные характеристики 2Н- и 4Н-тиопиранов	51
Солеобразование тиопиранов и их конденсированных аналогов	58
Отношение тиопиранов к кислотам	60
О механизме гидридных перемещений в тиопиранах и их изоэлектронных аналогах	72
Изомеризация 4Н-тиопиранов и родственных соединений	74
Галогенирование тиопиранов	79
Отношение тиопиранов к дихлоркарбену	81
Окисление тиопиранов. Сульфоны тиопиранов и их свойства	82
Кислотные свойства тиопиранов и их аналогов	90
Восстановление тиопиранов, их сульфонов, солей тиопирилия и их конденсированных аналогов	93
IV. СВОЙСТВА СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ	103
Квантово-химические исследования катиона тиопирилия	103
Спектральные характеристики солей тиопирилия	106
Сравнительная стабильность катиона тиопирилия	108
Реакции солей тиопирилия с нуклеофильными реагентами	110
Реакции солей тиопирилия с аминами	113
Реакции солей тиопирилия с метиленактивными соединениями	119
Реакции конденсации солей тиопирилия	123
Реакции 4- <i>R</i> -замещенных солей тиопирилия	127
Реакции окисления и фотоокисления	132
Реакции солей тиопирилия с литийорганическими соединениями.	
Тиабензолы, структура и свойства	134
Анионообменные реакции солей тиопирилия и пути их практического использования	144
ЛИТЕРАТУРА	146

**В. Г. ХАРЧЕНКО, С. Н. ЧАЛАЯ**

**ТИОПИРАНЫ,  
СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ  
И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Издательство Саратовского университета  
1987